

Untersuchung von innovativen Silicium-Kohlenstoff-Komposit-Anoden für Lithium-Ionen-Batterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und
Verfahrenstechnik

der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Sascha Dobrowolny

aus

Herne

Referentin: Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Martin Winter

Tag der mündlichen Prüfung: 16. März 2017

*„In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten
vor unseren Augen erstreckt.“*

Sir Isaac Newton

*„If there's a bustle in your hedgerow, don't be alarmed now
It's just a spring clean for the May Queen
Yes, there are two paths you can go by
But in the long run
There's still time to change the road you're on”*

Robert Plant – „Stairway to Heaven” – Led Zeppelin

Für Max und Julie

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energietechnik an der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen erstellt worden.

Zu allererst möchte ich mich recht herzlich bei Frau Prof. Dr. Angelika Heinzl bedanken, mich in ihre Arbeitsgruppe aufzunehmen und mir die Möglichkeit gegeben zu haben an einem innovativen und hochinteressanten Themengebiet zu forschen. Ein besonderer Dank gilt dabei auch Herrn Dr. Falko Mahlendorf für die fachliche Unterstützung bezüglich Publikationen, Konferenzbeiträgen, Projektanträgen sowie Korrekturvorschlägen und Hinweisen zur Strukturierung dieser Arbeit. Ich danke im Allgemeinen während dieser Zeit für die konstruktive Förderung, die zudem zu einer enormen Weiterentwicklung meiner fachlichen Kompetenz beigetragen hat. Ich danke Herrn Dipl.-Ing. Bernd Oberschachtsiek vom Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) in Duisburg für die Möglichkeit, die Laboratorien und Gerätschaften für diese Arbeit zu nutzen. Für die Übernahme des Korreferates danke ich zudem recht herzlich Herrn Prof. Dr. Martin Winter von der Westfälischen Wilhelms Universität Münster.

Außerdem danke ich den Mitarbeitern des Institutes für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen für die Bereitstellung der verschiedenen, im Labormaßstab synthetisierten Si/C-Kompositmaterialien sowie einiger Messgeräte als auch für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Besonderer Dank gilt Herrn PD Dr. Hartmut Wiggers, Frau Dr. Yee Hwa Sehlleier, Herrn Dr. Lisong Xiao, Herrn Dr. Ingo Plümel und Herrn Dr. Hans Orthner. Weiterhin möchte ich mich recht herzlich bei Frau Birgit Nelius und Frau Beate Endres für die Einweisung in das REM sowie die zahlreichen REM-Aufnahmen bedanken. Frau M.Sc. Jasmina Kovacevic und Herrn Dennis Kasper danke ich für die Hilfe bei der sieb- und mahltechnischen Aufbereitung von Aktivmaterialien.

Ein besonderer Dank gilt zudem meinen Kollegen am ZBT sowie am Lehrstuhl Energietechnik für ein freundliches Arbeitsklima, eine schöne Gemeinschaft, Diskussionsbereitschaft (nicht nur auf fachlicher Basis) und sonstiger Unterstützung bei der praktischen Arbeit in vielen Bereichen. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Sebastian Wennig, Herrn Dr. Georgi Topalov, Frau Dipl.-Ing. (FH) Angela Schmidt,

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Manuel Rudersdorf, Herrn Dipl.-Laborchemiker Roland Bartholomäus, Herrn Joachim Bindemann, Herrn Dr. Jürgen Roes, Herrn Dipl.-Ing. Lars Wülbeck, Herrn M.Sc. Felix Kunz, Herrn Dipl.-Chem. Christoph Müller und Herrn Dipl.-Phys. Ing. Othmar Verheyen.

Zudem gebührt mein besonderer Dank meiner lieben Familie für den ständigen seelischen und moralischen Beistand. Meinen Eltern danke ich für die stetige Förderung, die erst diese Arbeit im Ursprung ermöglicht hat. Vor allem meiner Frau Irina sowie meinen beiden Kindern Max und Julie danke ich für die permanente Unterstützung, Geduld und das fortdauernde Verständnis.

Kurzfassung

Lithium-Ionen-Batterien stellen im Hinblick auf eine der Herausforderungen des 21. Jahrhunderts, nämlich die Speicherung und Bereitstellung von Energie auf effiziente, kostengünstige und umweltschonende Art und Weise, eine wichtige Komponente dar.

Um die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterien weiter zu erhöhen, kann insbesondere konventioneller Graphit durch Lithium-Metall-Legierungen anodenseitig substituiert werden, wodurch die spezifische Kapazität der Anode gesteigert wird. Ein aussichtsreicher Kandidat dafür ist das Element Silicium.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von Siliciumelektroden für Lithium-Ionen-Batterien und der Untersuchung des Einflusses der Elektrodenstruktur auf das elektrochemische Verhalten dieser Elektroden. Mit Hilfe verschiedener analytischer Messmethoden werden Einflussfaktoren, wie die Elektrodenzusammensetzung, die Art des Binderpolymers, die Modifikation der SEI (Solid Electrolyte Interphase), die elektrochemischen Rahmenbedingungen sowie die Modifikation des Aktivmaterials auf die Elektrodenstruktur untersucht und diskutiert. Dazu werden verschiedene Silicium-basierte Aktivmaterialien vorgestellt und eingesetzt. Der Fokus liegt hierbei vornehmlich auf der ionischen und elektrischen Anbindung des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur sowie der mechanischen Stabilität und dem Degradationsverhalten der gesamten Elektrodenstruktur.

Die Erkenntnisse dienen dazu eine Siliciumelektrode zu entwickeln, die eine hohe spezifische Kapazität und hohe Zyklenbeständigkeit aufweist. Diese Siliciumanode bildet in Kombination mit einer Lithiumeisenphosphat-Kathode sodann eine Grundlage zur Untersuchung verschiedener Betriebsweisen von Silicium-Kohlenstoff-Komposit-Lithiumeisenphosphat-Vollzellen. Es wird unter identischen Versuchsbedingungen demonstriert, inwieweit die Energiedichte einer Lithium-Ionen-Batterie durch Substitution von konventionellem Graphit durch Silicium gesteigert werden kann.

Abstract

With respect to one important challenge of the 21st century, in particular, storage and supply of energy in an economic, efficient and environmentally friendly manner, lithium-ion batteries represent one of the most promising candidates.

In order to achieve a further increase in the energy density of lithium-ion batteries, conventional graphite can be replaced by lithium-metal alloys on the anode side due to increase the specific capacity of the anode. For this, the element silicon is a promising candidate.

The present work deals with the development of silicon-based electrodes for lithium-ion batteries and the investigation of the influence of the electrode structure on the electrochemical behavior of these electrodes. Influencing factors such as electrode composition, type of the binder polymer, modification of the solid electrolyte interphase, electrochemical operating parameters as well as the modification of the active material are investigated and discussed using different analytical methods. For this purpose, various types of silicon-based active materials are introduced. The main focus is concerned with the ionic and electrical connection of the active material within the electrode structure as well as the mechanical stability and the degradation behavior of the entire electrode structure.

The gained knowledge is used to develop a silicon anode, that exhibit a high specific capacity and a high cycling capability. This silicon anode is combined with a lithium iron phosphate-based cathode in full cells, which are served to investigate reliable operating modes. It is demonstrated under identical experimental conditions, that the energy density of lithium-ion batteries can be increased through the substitution of conventional graphite by silicon.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Die Lithium-Ionen-Batterie.....	4
2.1	Aufbau und Funktionsprinzip.....	4
2.2	Komponenten und Materialien	14
2.2.1	Kathode.....	15
2.2.2	Elektrolyt und Separator	17
2.2.3	Anode.....	19
2.2.3.1	Graphit.....	20
2.2.3.2	Lithiumtitanat	26
2.2.4	Elektrodenstruktur	27
2.3	Silicium als innovatives Anodenaktivmaterial	30
2.3.1	Elektrochemische Reaktion von Lithium mit Silicium.....	31
2.3.2	Konsequenzen der Lithiierung/Delithiierung von Silicium.....	33
2.3.3	Problemlösungsansätze.....	35
2.3.3.1	Binder und Elektrodenstruktur	35
2.3.3.2	Modifikation des Aktivmaterials	38
2.3.3.3	Modifikation der SEI.....	40
2.3.3.4	Äußere elektrochemische Rahmenbedingungen.....	42
2.3.4	Vollzellen.....	43
3.	Motivation.....	44
4.	Experimenteller Teil	46
4.1	Elektrodenpräparation.....	46
4.1.1	Verwendete Materialien.....	46
4.1.2	Dispersion und Beschichtung	50
4.2	Präparation elektrochemischer Zellen	52
4.2.1	Verwendete Materialien.....	52
4.2.2	Aufbau der elektrochemischen Zellen	53
4.3	Analytische Messmethoden.....	56
4.3.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Aktivmaterialien	56
4.3.2	Bestimmung des Si- und C-Massenanteils in Si/C-Kompositen	57
4.3.3	Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie	60

4.3.4	Konfokalmikroskopie	62
4.3.5	Bestimmung der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtungen	63
4.3.6	Zyklovoltammetrie	65
4.3.7	Galvanostatische Zyklisierung	66
4.3.8	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).....	68
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	77
5.1	Einfluss der Elektrodenstruktur	78
5.1.1	Elektrodenzusammensetzung	78
5.1.1.1	Variation des Rußanteils	78
5.1.1.2	Variation des Siliciumanteils.....	83
5.1.2	Art des Binderpolymers.....	86
5.1.3	Modifikation der SEI.....	93
5.1.4	Elektrochemische Rahmenbedingungen.....	96
5.1.4.1	Unteres Abschaltpotential	96
5.1.4.2	Oberes Abschaltpotential	98
5.1.4.3	Stromdichte	101
5.1.5	Modifikation des Aktivmaterials	104
5.1.5.1	Si/C-Komposit Pyro-Si/C.....	104
5.1.5.2	Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO.....	109
5.2	Degradationsanalyse am Beispiel von Si/C-Komposit XG-Si/C	121
5.2.1	Elektrodenwiderstände	123
5.2.2	Mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur	130
5.2.3	Elektrodenmorphologie	131
5.2.4	Zusammenfassung	135
5.3	Siliciumanoden in Vollzellen	136
5.3.1	Einführung	136
5.3.2	Zellbilanzierung des Vollzellensystems Si/C-LFP	140
5.3.3	Vergleich der Vollzellensysteme Graphit-LFP und Si/C-LFP	147
5.3.4	Vorkonditionierung der Anode.....	151
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	154
6.1	Zusammenfassung	154
6.2	Ausblick.....	159
7.	Literaturverzeichnis	161

8.	Abkürzungsverzeichnis	175
9.	Symbole	178
10.	Abbildungsverzeichnis.....	183
11.	Tabellenverzeichnis.....	191
12.	Wissenschaftliche Beiträge.....	195
	12.1 Publikationen	195
	12.2 Vorträge	195
	12.3 Poster	195
13.	Lebenslauf.....	197

1. Einleitung

Eine zentrale Herausforderung des 21. Jahrhunderts besteht darin die Versorgung, Speicherung und Umwandlung von Energie auf eine umweltbewusste und umweltschonende Art und Weise sicherzustellen. Problemstellungen, wie die Klimaänderung, hervorgerufen durch die globale Erwärmung sowie die Endlichkeit fossiler Energieträger führten im Verlauf der letzten Jahrzehnte zu einem weltweiten Umdenken hinsichtlich des Umgangs mit dem Ökosystem Erde und dem Einleiten der sogenannten Energiewende.^[1] Die Energiewende bezeichnet dabei vornehmlich einen Zeitabschnitt, in dem anteilmäßig die Nutzung von nicht-nachhaltigen, fossilen Energiequellen reduziert und durch die Nutzung von alternativen, nachhaltigen und erneuerbaren Energiequellen substituiert werden soll. Der Ausbau und die Nutzung von erneuerbaren Energiequellen werden weltweit in vielen Staaten vorangetrieben.^[2] Deutschland hat sich dazu entschlossen ab dem Jahr 2022 vollständig auf Kernenergie zu verzichten, im Bereich der Stromversorgung den Anteil der erneuerbaren Energieträger bis 2050 auf 80 % zu erhöhen und Treibhausgase um 80 bis 95 % gegenüber 1990 zu senken. Zusätzlich werden in den Sektoren Strom, Wärme und Mobilität Technologien entwickelt und eingesetzt, die maßgeblich zur Steigerung der Energieeffizienz beitragen.^[3]

Konventionell wird Elektrizität mit Kraftwerken erzeugt, die fossile Energieträger benötigen (Kohlekraftwerke, Gaskraftwerke). Diese Art der Energieumwandlung ist jedoch enorm verlustbehaftet, da eine Umwandlung der chemischen Energie des Brennstoffs zunächst in thermische Energie, kinetische Energie und schließlich in elektrische Energie erforderlich ist. Zusätzlich werden bei diesem Umwandlungsprozess Schadstoffe und Treibhausgase, wie beispielsweise Feinstaub oder Kohlenstoffdioxid (CO₂) emittiert. Einige Energiewandler auf Basis erneuerbarer Energieträger haben demgegenüber die Möglichkeit, kinetische Energie (Windkraftanlage, Wasserkraftanlage) oder elektromagnetische Energie (Photovoltaikanlage) direkt in elektrische Energie umzuwandeln ohne die Umwelt zu belasten. Diese Art der Energieerzeugung kann jedoch aufgrund äußerer Einflussfaktoren nicht kontinuierlich gewährleistet werden. Um die Schwankung der Energieerzeugung an die Dynamik des Energiebedarfs anzupassen, sind Energiespeicher, die insbesondere elektrische Energie effizient zwischenspeichern, von

großer Bedeutung.^[4] Eine Übertragung des ressourcenschonenden und ökologischen Umgangs mit Energieträgern auf den automobilen Sektor durch Substitution konventioneller Verbrennungsmotoren – vollständig (Elektrofahrzeug) oder teilweise (Hybridfahrzeug) – durch Elektromotoren, manifestiert eine weitere Anforderung des modernen Zeitalters.^[5]

Um elektrische Energie zu speichern oder einen Elektromotor anzutreiben, sind die in Abbildung 1.1 aufgeführten Energiespeicher oder Energiewandler von technischer Relevanz.

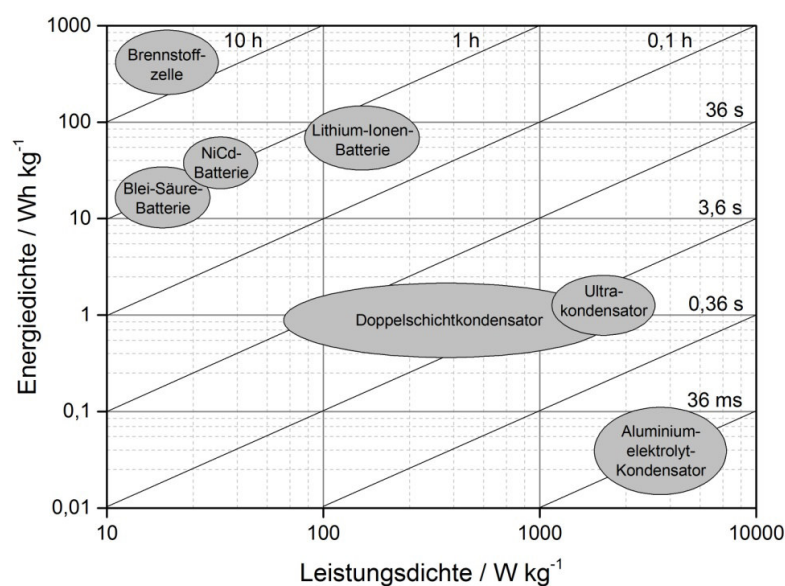


Abbildung 1.1: Ragone-Diagramm zur Darstellung der Abhängigkeit der Energie- von der Leistungsdichte unterschiedlicher Energiespeicher und Energiewandler bei verschiedenen Entladezeiten. Grafik modifiziert von^[6].

Kondensatoren (Doppelschichtkondensatoren, Ultrakondensatoren, Aluminiumelektrolyt-Kondensatoren) weisen eine hohe Leistungs-, jedoch geringe Energiedichte auf. Aus diesem Grund werden diese Energiespeicher hauptsächlich als Ergänzung, beispielsweise in Fahrzeugen zur Bremsenergie rückgewinnung (Rekuperation) eingesetzt.^[7] Kurzzeitig können diese Energiespeicher hohe Leistung bei Bedarf aufnehmen bzw. abgeben. Im Gegensatz dazu zeichnen sich Brennstoffzellen durch eine hohe Energie-, jedoch geringe Leistungsdichte aus. Bei einem Einsatz von Brennstoffzellensystemen als Energiespeicher ist allerdings der dabei hohe technische Aufwand nachteilig. Das System muss mit einem Wasserstoffspeicher gekoppelt werden, der die aus elektrischer Energie umgewandelte

chemische Energie in Form von Wasserstoff zwischenspeichert.^[8] Zwischen den beiden Gruppen Hochleistungs- (Kondensatoren) und Hochenergiespeichersysteme (Brennstoffzellen) positionieren sich Batteriesysteme hinsichtlich ihrer Energie- und Leistungsdichte.

In den letzten 25 Jahren hat insbesondere die Lithium-Ionen-Batterie (LIB) aufgrund der hohen gravimetrischen und volumetrischen Energie- und Leistungsdichte, der hohen Energieeffizienz und Zyklenbeständigkeit im Vergleich zu konventionell verwendeten Batteriesystemen, wie beispielsweise der Bleisäure- oder der Nickel-Cadmium-Batterie, an Bedeutung gewonnen.^[9] Mit diesen Eigenschaften ist die LIB prädestiniert dafür den Anforderungen der modernen Energiespeicherung im Bereich der stationären Energiespeicherung, Elektromobilität und Konsumelektronik gerecht zu werden.^[10] Aktuell rückt der Einsatz von LIB immer weiter in den Fokus der Automobilindustrie. Um eine konkurrenzfähige Alternative zum konventionellen Verbrennungsmotor zu schaffen, ist eine stetige Weiterentwicklung und Verbesserung des Batteriesystems durch die Forschung von großem Interesse. Neben der weiteren Erhöhung der Energiedichte (aktuell: $100\text{-}160 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, Ziel 2017: $400 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) haben die Senkung der Kosten (aktuell: $500\text{-}600 \text{ \$ pro kWh}$, Ziel 2017: $200\text{-}300 \text{ \$ pro kWh}$), eine umweltfreundliche Herstellung und die Gewährleistung der Betriebssicherheit der Batterien einen hohen Stellenwert.^[11] Der Fokus der Forschung auf Zellebene liegt deshalb auf allen Komponenten der LIB, das heißt auf der kontinuierlichen Weiterentwicklung und Verbesserung von Elektroden-, Elektrolyt- und Separatormaterialien. Konkret kann insbesondere die Energiedichte signifikant durch die anodenseitige Substitution von Graphit durch Lithium-Metall-Legierungen erhöht werden. Ein aussichtsreicher Kandidat dafür ist das viel diskutierte Element Silicium. Der Einsatz von Silicium als Anodenaktivmaterial ist allerdings mit einigen Problemen, wie zum Beispiel einer extremen Volumenänderung während der Ein- und Auslagerung von Lithium in das Aktivmaterial und demzufolge einer mechanischen Belastung und Beschädigung der gesamten Elektrodenstruktur, verbunden. Dadurch ist der Einsatz auf kommerzieller Ebene noch nicht etabliert.^[12-14] Gegenstand dieser Arbeit ist deshalb Problemlösungsansätze auszuarbeiten und diese Erkenntnisse zu nutzen, um erstmalig unter vergleichbaren Rahmenbedingungen den Mehrwert von Silicium als Anodenaktivmaterial in Gegenüberstellung zu konventionellem Graphit in einer LIB wissenschaftlich zu demonstrieren.

2. Die Lithium-Ionen-Batterie

2.1 Aufbau und Funktionsprinzip

Allgemein wird im elektrotechnischen Sinn mit einer Batterie eine Zusammenschaltung mehrerer gleichartiger, elektrochemischer Zellen bezeichnet, die chemische Energie in elektrische Energie umwandeln (Primärzellen) bzw. bei denen dieser Vorgang reversibel ist (Sekundärzellen, Akkumulator). Bei der Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie wird die elektrochemische Zelle genauer als galvanisches Element bezeichnet. Ein galvanisches Element besteht aus zwei Elektroden, die ionisch über einen Elektrolyten und elektrisch über einen externen Leiter miteinander in Verbindung stehen. Eine Elektrode ist folglich ein elektrischer Leiter, der in Kontakt mit einem Elektrolyten an elektrochemischen Reaktionen teilnimmt. Als Elektrolyt wird dabei eine ionenleitende Phase oder chemische Verbindung verstanden, in der im festen, flüssigen oder gelösten Zustand Ionen dissoziiert sind.^[15] Eine elektrochemische Reaktion bezeichnet den Übergang von Ladungsträgern (Elektronen, Ionen) an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Die Abgabe bzw. Aufnahme der Ladungsträger findet dabei in zwei örtlich voneinander getrennten elektrochemischen Teilschritten statt und kennzeichnet eine Redoxreaktion. In einem galvanischen Element wird die Elektrode, an der negative Ladung an eine aktive Masse abgegeben wird als Kathode (positive Elektrode) und die Elektrode, an der positive Ladung an eine aktive Masse abgegeben wird als Anode (negative Elektrode) bezeichnet. Demzufolge bewirkt die Kathode eine Reduktion und die Anode eine Oxidation der umgesetzten Spezies.^[16]

Da die LIB eine Sekundärzelle und somit wiederaufladbar ist, wechseln die Bezeichnungen von Anode oder Kathode bestimmungsgemäß in Abhängigkeit des Lade- oder Entladeprozesses und der dabei ablaufenden elektrochemischen Reaktion. Deshalb wurde sich darauf verständigt die Elektroden entsprechend dem Entladeprozess zu kennzeichnen. In Abbildung 2.1 ist der Aufbau und das Funktionsprinzip einer LIB schematisch dargestellt.

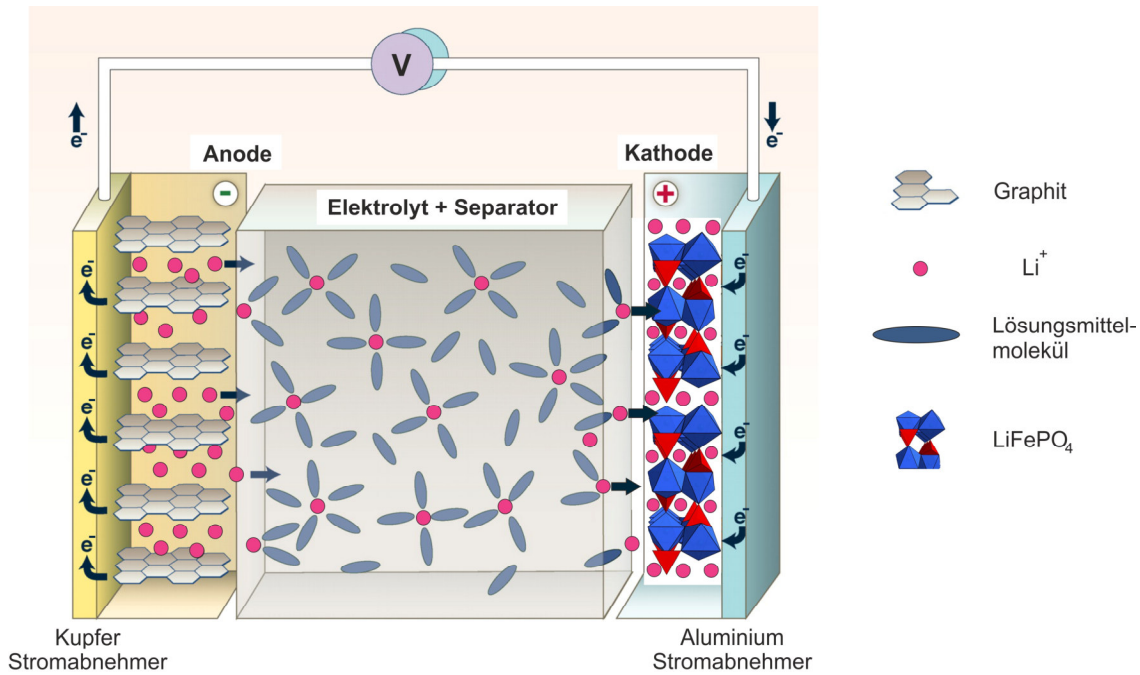
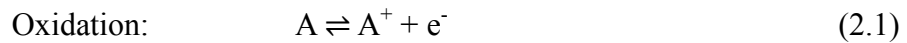


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer LIB am Beispiel des Entladeprozesses; Grafik modifiziert von^[17, 18].

Generell beruht das Funktionsprinzip einer LIB auf einer reversiblen Insertion und Extraktion von Lithium-Ionen (Li^+) in entsprechende elektrochemisch aktive Materialien, hervorgerufen durch Redoxreaktionen. Bei dem oben gezeigte Beispiel des Entladeprozesses werden Li^+ aus der negativen Elektrode (Anode, hier Graphit C_6) ausgelagert und über den Elektrolyten, in dem ein lithiumhaltiges Leitsalz in einem Lösungsmittel solvatisiert vorliegt, an die Phasengrenzfläche zur positiven Elektrode (Kathode, hier Lithiumeisenphosphat LiFePO_4) transportiert und dort eingelagert. Anode und Kathode werden dabei mit Hilfe einer mikroporösen, für Elektrolyt und folglich Li^+ permeablen Membran – einem sogenannten Separator – elektrisch und räumlich voneinander getrennt, um einen elektrischen Kurzschluss zu verhindern. Die bei der Redoxreaktion freigesetzte negative Ladung (Elektronen, e^-) wird über den Stromabnehmer abgeleitet und über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode geführt, so dass währenddessen an einem Verbraucher elektrische Arbeit verrichtet werden kann. Da in dem hier gezeigten Beispiel Li^+ aus bzw. in die Wirtsstruktur des jeweiligen Elektrodenmaterials aus- bzw. eingelagert werden, wird speziell von einem Deinterkalations- bzw. Interkalationsprozess gesprochen.

Das Zustandekommen der Redoxreaktion beruht auf dem Prinzip, dass ein System immer bestrebt ist ein chemisches Gleichgewicht zu erreichen (Prinzip von Le Chatelier). Kommen zwei Phasen, die eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweisen (Elektroden) über einen Elektrolyten miteinander in Kontakt, kommt es zum Übergang von Ladungsträgern unter Auflösung der Bindung an die Spezies der einen Phase und darauf folgendem Eingehen einer Bindung an die Spezies der anderen Phase.^[19] Ein Stoff A, der Elektronen abgibt (Oxidation), reagiert dabei mit einem Stoff B, der Elektronen aufnimmt (Reduktion), nach folgenden Gleichungen:



Die thermodynamische Triebkraft beruht dabei auf der Änderung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$, die sich aus der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und der Reaktionsentropie $\Delta_R S$ bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T ergibt.^[20]

$$\Delta_R G_{p,T} = \Delta_R H_{p,T} - T \cdot \Delta_R S_{p,T} \quad (2.4)$$

Der allgemeine thermodynamische Zusammenhang soll nun auf das System der LIB übertragen werden. Die Elektroden und der Elektrolyt enthalten Li^+ , wobei der Anteil an Li^+ in der Kathode im geladenen Zustand anteilmäßig gering ist. Im Gegensatz dazu stellen der Elektrolyt und die Anode lithiumreichere Phasen dar. In dem Moment in dem die Elektroden über den Elektrolyten im stromlosen Zustand miteinander in Verbindung treten, werden sich die chemischen Potentiale μ_{Li^+} aller lithiumhaltigen Komponenten in der Mischphase (Elektrode/Elektrolyt) einander angleichen. Das chemische Potential μ_{Li^+} ist dabei gleichbedeutend mit der partiellen molaren freien Enthalpie G einer Komponente mit der Stoffmenge n bei einem konstanten Druck p und konstanter Temperatur T .^[20]

$$\mu_{\text{Li}^+} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Li}^+}} \right)_{p,T} = \mu_{\text{Li}^+}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{Li}^+} \quad (2.5)$$

$\mu_{\text{Li}^+}^0$ beschreibt hier das (ideale) chemische Potential von reinem, metallischem Lithium unter Standardbedingungen, das mit dem chemischen Potential der Komponente in der

Mischphase, ausgedrückt durch den Summanden auf der rechten Seite der Gleichung 2.5, addiert wird. R bezeichnet die universelle Gaskonstante und a_{Li^+} die Aktivität der Komponente in der Mischphase, die definiert ist durch:^[15]

$$a_{Li^+} = f_{Li^+} c_{Li^+} \quad (2.6)$$

Die Aktivität a_{Li^+} beschreibt dabei die Konzentration c_{Li^+} von Li^+ , die durch einen Aktivitätskoeffizienten f_{Li^+} korrigiert wird, und gibt somit das reale Verhalten der Komponente in der Mischphase wieder. Das chemische Potential μ_{Li^+} einer Komponente in der Mischphase kann folglich als Energie, um 1 mol Li^+ aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in das Innere der betrachteten Mischphase zu bringen oder gleichbedeutend als Zunahme der Fähigkeit, nutzbare Arbeit zu leisten, aufgefasst werden.^[15] Die Gleichgewichtsbedingung der Mischphase ist erfüllt, wenn das chemische Potential μ_{Li^+} der Elektrode (E) und des Elektrolyten (L) in beiden Phasen gleich ist:

$$\mu_{Li^+}(E) - \mu_{Li^+}(L) = 0 \quad (2.7)$$

Da dieser Prozess nach dem direkten Kontakt der Elektrode mit dem Elektrolyten kinetisch limitiert ist, werden Ausgleichsprozesse so lange ablaufen, bis die Gleichgewichtsbedingung erfüllt und ein Energieminimum des betrachteten Systems erreicht ist. In Abhängigkeit der herrschenden energetischen Verhältnisse findet ein Übergang von Li^+ von der Elektrode in den Elektrolyten oder in umgekehrter Richtung statt. Allerdings können die Ausgleichsprozesse nicht vollständig bis zum statischen Gleichgewicht ablaufen. Ist das chemische Potential μ_{Li^+} der Elektrode größer als das des Elektrolyten, so gehen Li^+ in Lösung und laden die Elektrolytgrenzschicht positiv auf. Die dabei zurückbleibenden Elektronen führen dagegen zu einer negativen Aufladung der Elektrode. Diese Ladungsverschiebung ruft eine sogenannte elektrolytische Doppelschicht hervor (vgl. Abbildung 2.2). Analog dazu wird eine Ladungsverschiebung mit umgekehrten Vorzeichen erhalten, wenn das chemische Potential μ_{Li^+} des Elektrolyten überwiegt. Für eine detailliertere Beschreibung der elektrolytischen Doppelschicht wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[15]

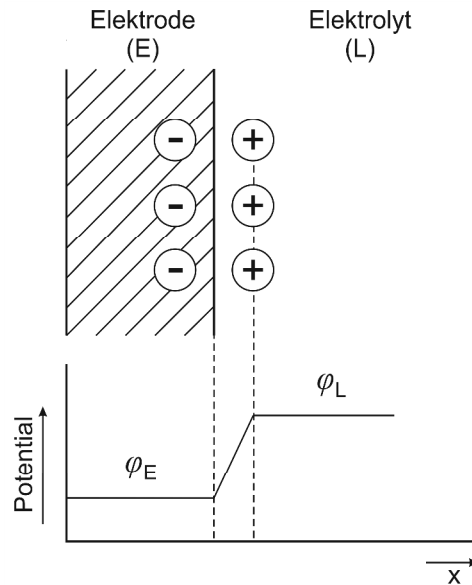


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ladungsverschiebung an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und der damit verbundenen Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht.

Die Ladungsverschiebung und die Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht führen also gleichermaßen zu einer Änderung des elektrischen Potentials φ (das sogenannte Galvani-Potential) der jeweiligen Komponente. Es bildet sich zwischen beiden Phasen eine elektrische Potentialdifferenz aus, die bei einer bestimmten Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht einer weiteren Li^+ -Migration aufgrund elektrostatischer Rückhaltekräfte entgegenwirkt und somit die vollständige Ausbildung eines statischen, chemischen Gleichgewichts verhindert. Dieser Zusammenhang erfordert eine Erweiterung der Gleichgewichtsbedingung aus Gleichung 2.7: Wird 1 mol Li^+ in das Innere einer auf dem Potential φ befindlichen Mischphase gebracht, so muss zusätzlich zum chemischen Potential μ_{Li^+} die elektrische Arbeit $z_{\text{Li}^+}F\varphi$ aufgebracht oder frei werden (je nach Vorzeichen von z_{Li^+} und φ). Diese Relation wird als elektrochemisches Potential $\mu_{\text{Li}^+}^*$ definiert:

$$\mu_{\text{Li}^+}^* = \mu_{\text{Li}^+} + z_{\text{Li}^+}F\varphi = \mu_{\text{Li}^+}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{Li}^+} + z_{\text{Li}^+}F\varphi \quad (2.8)$$

Dabei ist F die Faraday-Konstante, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und z die Wertigkeit des betrachteten Teilchens (hier ist $z_{\text{Li}^+} = 1$). Bezogen auf die Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt mit den korrespondierenden elektrischen Potentialen im Inneren der jeweiligen Komponenten ($\varphi(E)$ und $\varphi(L)$) stellt sich nunmehr

nach einer gewissen Zeit als Folge der oben beschriebenen Ausgleichsprozesse ein Zustand des dynamischen Gleichgewichts ein, bei dem der Übergang von Li^+ von der Elektrode in den Elektrolyten oder in umgekehrter Richtung gleich schnell abläuft. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann:

$$\mu_{\text{Li}^+}^*(\text{E}) - \mu_{\text{Li}^+}^*(\text{L}) = 0 \quad (2.9)$$

$$(\mu_{\text{Li}^+ \text{E}}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{Li}^+ \text{E}} + z_{\text{Li}^+} F \varphi_{\text{E}}) - (\mu_{\text{Li}^+ \text{L}}^0 + RT \cdot \ln a_{\text{Li}^+ \text{L}} + z_{\text{Li}^+} F \varphi_{\text{L}}) = 0 \quad (2.10)$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich für den stromlosen Fall die sogenannte Gleichgewichts-Galvanispannung $\Delta\varphi_0$ zwischen einer Mischphase zu:

$$\Delta\varphi_0 = \varphi_{\text{E}} - \varphi_{\text{L}} = \frac{\mu_{\text{Li}^+ \text{L}}^0 - \mu_{\text{Li}^+ \text{E}}^0}{z_{\text{Li}^+} F} + \frac{RT}{z_{\text{Li}^+} F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Li}^+ \text{L}}}{a_{\text{Li}^+ \text{E}}} \quad (2.11)$$

Die Differenz der Gleichgewichts-Galvanispannungen der in dem galvanischen Element enthaltenen Mischphasen Anode/Elektrolyt (AL) und Kathode/Elektrolyt (KL) ruft dabei das von außen im stromlosen Zustand messbare Zellpotential E_0 im elektrochemischen Gleichgewicht hervor (vgl. Abbildung 2.3):

$$E_0 = \Delta\varphi_0(\text{AL}) - \Delta\varphi_0(\text{KL}) \quad (2.12)$$

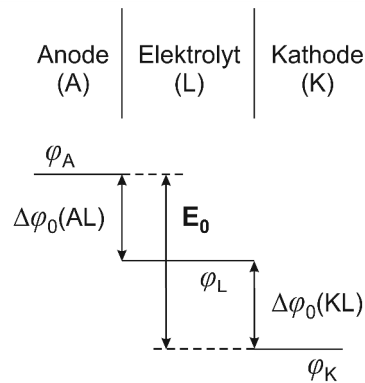


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des segmentierten Potentialverlaufs in einer LIB.

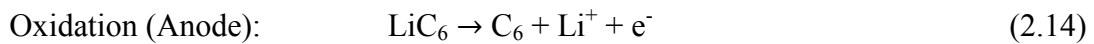
Die maximale reversible Nichtvolumenarbeit, die die elektrochemische Zelle verrichten kann ist gleichzusetzen mit der Änderung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ bei kon-

stantem Druck p und konstanter Temperatur T . Wird $\Delta_R G$ mit dem Zellpotential E_0 verknüpft, ergibt sich die maximale elektrische Energie, die das System liefern kann zu:^[21]

$$\Delta_R G = -nFE_0 \quad (2.13)$$

Hierbei ist n ein stöchiometrischer Koeffizient für die Anzahl der Elektronen, die bei den Teilreaktionen der Redoxreaktion umgesetzt werden und F die Faraday-Konstante. Ist $\Delta_R G < 0$ (exergone Reaktion) vermag die Reaktion freiwillig abzulaufen; ist $\Delta_R G > 0$ (endergone Reaktion) läuft die Reaktion nicht freiwillig ab. Im Fall der geladenen LIB ist der Entladeprozess exergon, das heißt elektrische Energie wird freiwillig freigesetzt; der Ladeprozess hingegen ist endergon, wobei elektrische Energie aufgewendet werden muss.

Bei dem in Abbildung 2.1 dargestellten Beispiel der geladenen LIB laufen nun während des Entladeprozesses die folgenden elektrochemischen Reaktionen ab:



Li^+ werden während der anodenseitigen Oxidation aus der Graphitstruktur ausgelagert und über den Elektrolyten zur Kathode transportiert. Die dabei freigesetzten Elektronen wandern über den äußeren Stromkreis ebenfalls zur Kathode und werden dort zusammen mit den Li^+ aufgenommen. Während der kathodenseitigen Reduktion wird gemäß Gleichung 2.15 Fe^{III} zu Fe^{II} reduziert und Li^+ in die Materialmatrix interkaliert.^[22] Demgegenüber werden im Fall des Ladeprozesses durch Zufuhr von elektrischer Energie die elektrochemischen Reaktionen aus Gleichung 2.14 und 2.15 umgekehrt. Der im Entlade- bzw. Ladeprozess erzielte Stoffumsatz wird mit Hilfe der faradayschen Gesetze mit der dabei umgesetzten Ladungsmenge korreliert:

$$\frac{I \cdot t}{m} = \frac{nF}{M} = C_{\text{theo}} \quad (2.16)$$

Dabei ist I der elektrische Strom, t die Zeit, m die Masse bzw. M die molare Masse des elektrochemisch aktiven Materials, n die Anzahl der bei den elektrochemischen Teilreaktionen umgesetzten Elektronen und F die Faraday-Konstante. In diesem Zusammenhang wird die umgesetzte Ladungsmenge ($I \cdot t$) pro Masse des jeweiligen

elektrochemisch aktiven Materials als theoretische Kapazität C_{theo} erfasst und ist somit ein wichtiges Maß bezüglich der Speicherfähigkeit von Li^+ und dem damit verbundenen Umsatz von Elektronen. Rechnerisch ergeben sich für das hier aufgeführte Beispiel Werte für Graphit von $C_{\text{theo,C}_6} = 372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ und für Lithiumeisenphosphat (LFP) von $C_{\text{theo,LFP}} = 170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Dauer t (üblicherweise ist $[t] = \text{h}$) eines Lade- oder Entladeprozesses wird in Bezug auf den an die elektrochemische Zelle angelegten elektrischen Strom I mit Hilfe der sogenannten C-Rate quantifiziert, um Elektroden oder Batterien unterschiedlicher Kapazitäten miteinander vergleichen zu können:

$$C\text{-Rate} = \frac{1}{t} \quad (2.17)$$

Wird eine Batterie beispielsweise mit einer C-Rate von 2C entladen, so benötigt der Entladeprozess 30 Minuten. Im Gegensatz dazu beträgt die Dauer bei einer C-Rate von C/2 zwei Stunden um die Batterie zu entladen und impliziert damit gleichzeitig eine äquivalente Verringerung des angelegten Stroms.

Wird ein Strom an eine Batterie angelegt so führen allerdings interne Widerstände der elektrochemischen Zelle bei Stromfluss zu einer Abweichung des Zellpotentials (Klemmspannung) E_{Kl} im Vergleich zum Zellpotential E_0 im elektrochemischen Gleichgewicht. Das Verhalten ist durch einen Potentialabfall an einzelnen Zellkomponenten charakterisiert, der als Überspannung η bezeichnet wird. In einer LIB treten im Allgemeinen folgenden Formen der Überspannungsverluste auf, die in Abbildung 2.4 beispielhaft veranschaulicht sind:

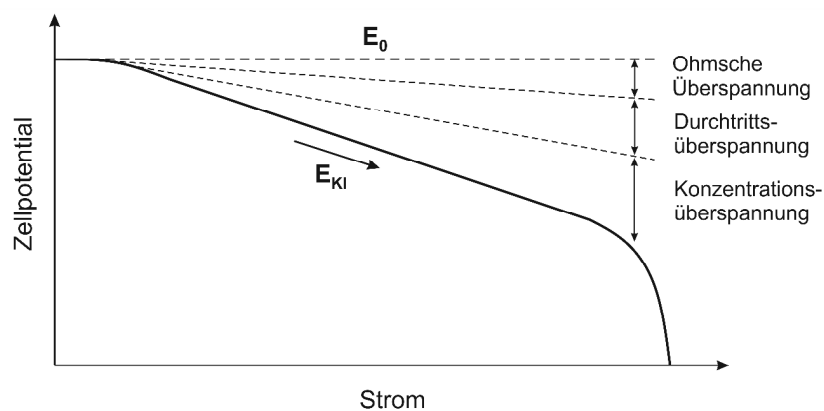


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des Zellpotentials bei Stromfluss in einer galvanischen Zelle und der dabei auftretenden Überspannungsverluste. Grafik modifiziert von^[23].

Die *ohmsche Überspannung* η_{ohm} ist die Summe des ionischen Widerstandes des Elektrolyten und des elektrischen Widerstandes des elektrochemisch aktiven Materials, des Stromabnehmers, deren Kontaktierung untereinander und weiterer elektrischer Kontaktierungen der Zellkomponenten. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Strom I und Spannungsverlust η_{ohm} , der dem ohmschen Gesetz folgt. R bezeichnet dabei den als Proportionalitätskonstante aufgefassten ohmschen Widerstand.^[24]

$$\eta_{\text{ohm}} = I \cdot R \quad (2.18)$$

Die elektrolytische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt führt zu einer Hemmung des Ladungsdurchtritts und limitiert folglich die Durchtrittsgeschwindigkeit des Ladungstransports. Diese Durchtrittshemmung wird als *Durchtrittsüberspannung* η_{D} und mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:^[25]

$$j_{\text{D}} = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{-\alpha n F}{RT} \cdot \eta_{\text{D}} \right] - \exp \left[\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \cdot \eta_{\text{D}} \right] \right\} \quad (2.19)$$

Hierbei ist j_{D} die Gesamtstromdichte und j_0 die Austauschstromdichte bezogen auf die Elektrodenoberfläche, α der Durchtrittsfaktor, n die Anzahl der bei den elektrochemischen Teilreaktionen umgesetzten Elektronen, F die Faraday-Konstante, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Der Durchtrittsfaktor α kann hier Werte zwischen null und eins annehmen und trägt anteilmäßig zur Minderung der Energiebarriere beim Ladungsdurchtritt in die eine oder andere Richtung bei.

Bei dem elektrochemischen Umsatz ist die Verfügbarkeit der an der Reaktion beteiligten Spezies an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt aufgrund des Abtransports und der Nachlieferung (Durchtrittshemmung) gegenüber der Konzentration in der Elektrolytlösung erniedrigt oder erhöht. Diese Stofftransporthemmung bildet ein Konzentrationsgefälle aus und wird als *Konzentrationsüberspannung* η_{C} bezeichnet.^[26]

$$\eta_{\text{C}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{Li}^+_{\text{AO}}}}{a_{\text{Li}^+_{\text{L}}}} \quad (2.20)$$

Hierbei ist R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, n die Anzahl der bei den elektrochemischen Teilreaktionen umgesetzten Elektronen, F die Faraday-Konstante,

$a_{Li^+_{A_0}}$ die Aktivität der Li^+ an der Elektrodenoberfläche und $a_{Li^+_{L}}$ die Aktivität der Li^+ in der Elektrolytlösung.

Das bei Stromfluss resultierende Zellpotential E_{Kl} der LIB im Betrieb ergibt sich schließlich unter Berücksichtigung der auftretenden Überspannungen zu:

$$E_{Kl} = E_0 - \eta_{ohm} - \eta_D - \eta_C \quad (2.21)$$

Zur weiteren Charakterisierung unterschiedlicher LIB und deren Elektroden werden die spezifische Energiedichte w_{Li} in Abhängigkeit der Kapazität C (theoretisch oder praktisch) und die Leistung P_{Li} definiert:

$$w_{Li} = E_{Kl} \cdot C \quad (2.22)$$

$$P_{Li} = E_{Kl} \cdot I \quad (2.23)$$

2.2 Komponenten und Materialien

In den vorherigen Ausführungen wurde der generelle Aufbau einer LIB bestehend aus den Komponenten Stromabnehmer, Anode, Kathode, Elektrolyt und Separator beschrieben. In diesem Kapitel soll eine genauere Betrachtung dieser Komponenten erfolgen, wobei hier zunächst der Fokus auf kommerziell verwendeten Materialien liegt. Als Anode oder Kathode wird im Zusammenhang mit der LIB eine Elektrodenbeschichtung verstanden, die auf einem Stromabnehmer aufgebracht ist und an diesem haftet. Die Elektrodenbeschichtung besteht dabei aus einem elektrochemisch aktiven Material, einem Binder, der die Haftung des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur und der Beschichtung an den Stromabnehmer gewährleistet und aus einem Leitfähigkeitsadditiv, das den elektrischen Kontakt des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur erhöht. Die Elektroden werden in der Regel in Verbindung mit einem Separator, der mit einem Elektrolyten getränkt ist, in einem Zellgehäuse zu einer elektrochemischen Zelle zusammengeführt. Das Zellgehäuse isoliert so die elektrochemische Zelle von der umgebenen Atmosphäre. Der Batterieaufbau ist in Abhängigkeit der Geometrie mit unterschiedlichen Zellgehäusen möglich. In Abbildung 2.5 ist beispielhaft der Aufbau der am häufigsten kommerziell verfügbaren LIB dargestellt.

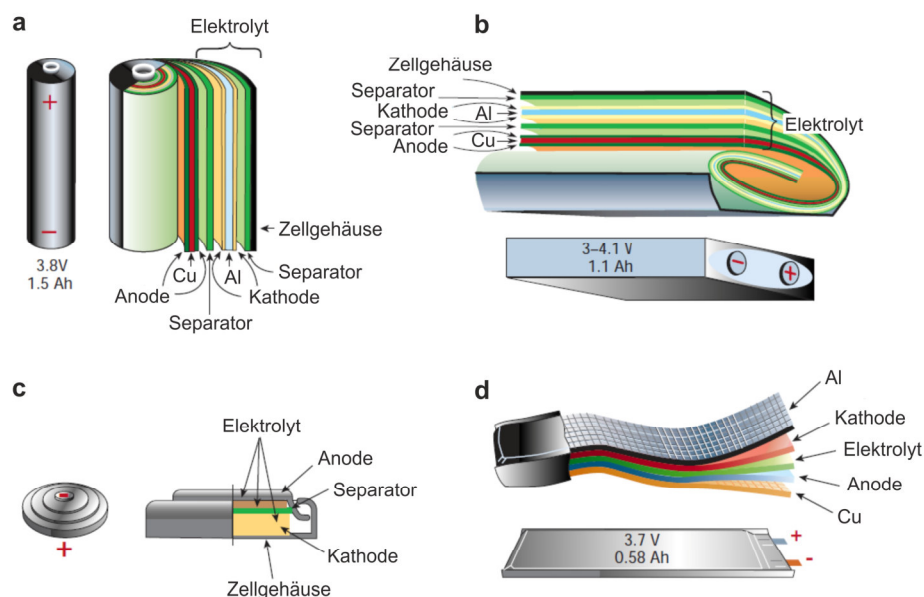


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau kommerziell verfügbarer LIB; (a) zylindrische Zelle, (b) prismatische Zelle, (c) Knopfzelle, (d) Pouch-Zelle. Grafik modifiziert von^[27].

2.2.1 Kathode

In einer herkömmlichen sekundären LIB ist die Kathode die ursprünglich lithiumreiche Phase und dient folglich als Lithiumquelle, um einen reversiblen Austausch von Li^+ zwischen den Elektroden zu gewährleisten. Einerseits sind deshalb Kathodenaktivmaterialien erforderlich, die eine hohe spezifische Kapazität aufweisen, um gleichermaßen eine hohe Kapazität der Batterie zu erhalten. Andererseits sollte die Kathode ein möglichst hohes Lade- und Entladepotential gegenüber metallischem Lithium aufweisen, um ein hohes Zellpotential und damit eine hohe Energiedichte der Batterie zu erzielen (vgl. Abbildung 2.3, Gleichung 2.13 und Gleichung 2.22). Weitere Anforderungen sind die elektrochemische Beständigkeit, hohe elektrische und ionische Leitfähigkeit sowie die Möglichkeit einer kostengünstigen und umweltschonenden Herstellung des Aktivmaterials und der Elektrodenbeschichtung.

Als Stromabnehmer für die Kathode dient Aluminium, da es günstig ist, eine geringe Dichte und hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, in einer hohen Reinheit verfügbar ist und aufgrund einer Passivierungsschicht bei hohen Potentialen (bis zu 5 V vs. Li/Li^+) elektrochemisch oxidativ beständig ist.^[28]

Als Kathodenaktivmaterialien haben sich anorganische Metallkomposite, unterteilt in Lithium-Übergangsmetalloxide und Lithium-Übergangsmetallphosphate, kommerziell durchgesetzt. Diese Materialien weisen eine in Schichten eingeteilte Kristallstruktur auf, in der Li^+ ein offenes Netzwerk bilden und dementsprechend reversibel in die Wirtstruktur ein- oder ausgelagert werden können. Die Li^+ -Diffusion kann dabei in Abhängigkeit der jeweiligen Kristallstruktur in ein-, zwei- oder dreidimensionalen Diffusionskanälen erfolgen (vgl. Abbildung 2.6). Im Folgenden werden einige kommerziell relevante Materialien dieser Materialklassen vorgestellt.

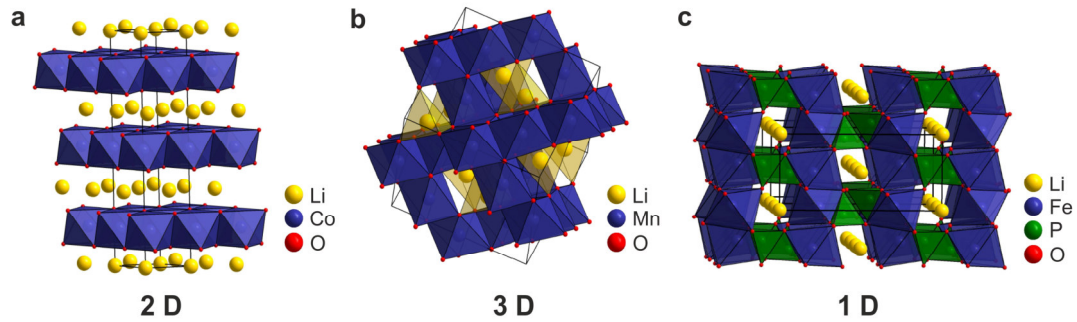
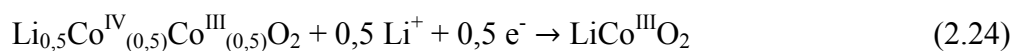


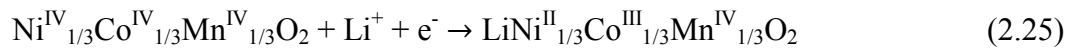
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Kristallstruktur in Abhängigkeit der Art der Li^+ -Diffusion im Kristallgitter bei (a) LiCoO_2 (Kristallstruktur: $\alpha\text{-NaFeO}_2$), (b) LiMn_2O_4 (Kristallstruktur: Spinell) und (c) LiFePO_4 (Kristallstruktur: Olivin). Grafik modifiziert von^[29].

Lithium-Cobalt(III)-oxid (LiCoO_2) ist das am häufigsten eingesetzte Kathodenmaterial der Lithium-Übergangsmetalloxide in LIB. Es wurde erstmals von J.B. Goodenough und K. Mizushima im Jahr 1980 eingeführt und durch die Kommerzialisierung der LIB von der Firma Sony im Jahr 1991 als Kathodenmaterial etabliert.^[30, 31] Erhebliche Strukturänderungen bei einer Auslagerung von Li^+ über 50 % führen jedoch zu einer Destabilisierung der Kristallstruktur in Verbindung mit einer Volumenexpansion der Elementarzelle und einhergehender, sicherheitskritischer Wärmeentwicklung.^[32, 33] Die Folgen sind irreversibler Kapazitätsverlust und Verminderung der Lebensdauer der Elektrode. Die praktische spezifische Kapazität des zudem toxischen und teuren LiCoO_2 ergibt sich bei einem Entladepotential von 4 V vs. Li/Li^+ über die folgende Reaktionsgleichung für den Entladeprozess zu $135 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.^[34]



Aufgrund der zuvor erwähnten Zusammenhänge ist LiCoO_2 nicht für großtechnische Anwendungen, wie für den Einsatz als Energiequelle in Elektrofahrzeugen geeignet. Deshalb wurden für diese Anwendungen andere alternative sogenannte gemischte Lithium-Übergangsmetalloxide, wie beispielsweise Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid (NMC) entwickelt. Durch die Zugabe von Nickel und Mangan kann die Schichtstruktur ($\alpha\text{-NaFeO}_2$) erheblich stabilisiert und in Abhängigkeit der Stöchiometrie unterschiedliche Eigenschaften des Materials erreicht werden.^[35, 36] Große technische Relevanz hat dabei das sogenannte „Material 333“^[37] ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$), das zwischen 2,5 und

4,6 V vs. Li/Li⁺ eine praktische spezifische Kapazität von 200 mAh·g⁻¹ liefert.^[38] Die Reaktionsgleichung für den Entladeprozess lautet:



Da technisch relevante Übergangsmetalloxide allesamt das toxische und teure Element Cobalt beinhalten, stellt die Gruppe der Lithium-Übergangsmetallphosphate^[22] und insbesondere das Material Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄) nicht zuletzt aufgrund seiner geringen Toxizität und guten elektrochemischen Leistungsfähigkeit eine kostengünstige Alternative als Kathodenaktivmaterial dar.^[39] Bei einem Entladepotential von ca. 3,4 V vs. Li/Li⁺ kann während des Entladeprozesses eine praktische spezifische Kapazität von 170 mAh·g⁻¹ erreicht werden^[40], der über folgende Reaktionsgleichung ausgedrückt wird:



2.2.2 Elektrolyt und Separator

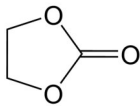
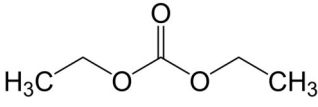
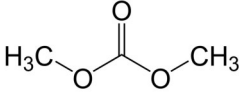
Der Elektrolyt stellt in einem elektrochemischen System eine ionische Verbindung zwischen den Elektroden her. Dadurch wird der Austausch von Ionen realisiert und gleichzeitig der Übergang von negativen Ladungsträgern mit Hilfe eines Separators, der einen elektrischen Isolator darstellt, unterbunden.

Elektrolyte für LIB lassen sich in Polymerelektrolyte, gelartige Polymerelektrolyte und flüssige Elektrolyte unterteilen.^[41] Polymerelektrolyte bestehen aus einer festen organischen Polymer-Wirtsstruktur (z.B. Polyethylenoxid (PEO)), in denen ein Leitsalz enthalten ist, das die ionische Leitfähigkeit gewährleistet.^[42] Im Gegensatz dazu ist in der Wirtstruktur gelartiger Polymerelektrolyte zusätzlich ein flüssiger Elektrolyt implementiert.^[43] Aufgrund der vor allem bei Raumtemperatur geringen ionischen Leitfähigkeit der Polymerelektrolyte und der gelartigen Polymerelektrolyte werden im Folgenden nur die vornehmlich konventionell eingesetzten Flüssigelektrolyte detaillierter beschrieben.

Flüssigelektrolyte für LIB bestehen aus einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, in dem ein Leitsalz gelöst ist. Idealerweise sollte ein Lösungsmittel dazu das Leitsalz in einer ausreichenden Konzentration lösen können, was durch eine hohe Permittivität ϵ ausgedrückt wird und eine geringe Viskosität η aufweisen, um eine hohe ionische

Leitfähigkeit zu realisieren. Des Weiteren sollte das Lösungsmittel inert und elektrochemisch beständig gegenüber anderen Zellkomponenten, nicht toxisch und kostengünstig sein.^[44] Um sich diesen Anforderungen optimal anzunähern werden kommerziell deshalb Mischungen von nicht-wässrigen und aprotisch-polaren Lösungsmitteln auf Basis linearer und zyklischer Carbonate eingesetzt. Eine relevante Auswahl möglicher Lösungsmittel ist in Tabelle 2.1 dargestellt. In diesem Lösungsmittelgemisch wird vorzugsweise das Leitsalz Lithium-hexafluorophosphat (LiPF_6) gelöst. Da bei diesem Leitsalz das Verhältnis zwischen guter ionischer Leitfähigkeit, Toxizität und Brennbarkeit im Gegensatz zu anderen Leitsalzen vorteilhafter ist, hat es sich kommerziell für Elektrolyte in LIB durchgesetzt.^[44]

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften einiger Lösungsmittel für Elektrolyte in kommerziellen LIB.^[44]

Kürzel	Name	Molekülstruktur	Permittivität ϵ bei 25 °C	Viskosität η bei Temperatur (x)
EC	Ethylencarbonat		89,8	1,90 mPa·s (40 °C)
DEC	Diethylcarbonat		2,8	0,75 mPa·s (20 °C)
DMC	Dimethylcarbonat		3,1	0,59 mPa·s (25 °C)

Der Separator dient in einer LIB als elektrisch isolierende Membran zwischen den entgegengesetzt polarisierten Elektroden, die gleichzeitig einen Ionenaustausch ermöglicht. Dazu ist der Separator vollständig mit einem Flüssigelektrolyten getränkt. Anforderungen an einen Separator sind dementsprechend eine gute Benetzbarkeit, das Aufweisen eines minimalen ionischen Widerstandes und eine ausreichende mechanische und chemische Stabilität.^[45] Da der Separator zu den elektrochemisch inaktiven Komponenten zählt, ist eine minimale Materialdicke von Vorteil, um das Gewicht der LIB möglichst gering zu halten. Einerseits kommen mesoporöse Separatoren mit einer Porengröße von 50-100 Å oder andererseits Vliesstoff-Separatoren mit einer makroskopischen Porengröße von 0,03-0,1 µm zum Einsatz, die vornehmlich aus Polyolefinen, wie Polyethylen (PE) oder

Polypropylen (PP), deren Kombination oder zusätzlichen Keramikbeschichtungen aus ZrO_2 oder Al_2O_3 bestehen und eine Materialdicke von 20-30 μm aufweisen.^[46, 47]

2.2.3 Anode

Im Gegensatz zur Kathode ist die Anode in einer herkömmlichen sekundären LIB die ursprünglich lithiumarme Phase, die Li^+ reversibel aufnehmen bzw. abgeben kann. In Analogie zur Kathode sollten Anodenaktivmaterialien deshalb über eine hohe spezifische Kapazität verfügen, um gleichermaßen eine hohe Kapazität der Batterie zu erhalten. Dabei sollte die Anode ein möglichst geringes Lade- und Entladepotential gegenüber metallischem Lithium aufweisen, um ein hohes Zellpotential und damit eine hohe Energiedichte der Batterie zu erzielen. Die elektrochemische Beständigkeit, hohe elektrische und ionische Leitfähigkeit und die umweltschonende und kostengünstige Herstellung des Aktivmaterials und der Elektrodenbeschichtung sind gleichermaßen weitere wichtige Anforderungen an die Anode. Im Gegenteil zur Kathode kommt für die Anode in der Regel das leichte und kostengünstige Aluminium nicht als Stromabnehmer in Frage, da Aluminium in niedrigen Potentialbereichen gegenüber metallischem Lithium reduktiv mit Lithium reagiert. Als Stromabnehmer für die Anode dient deshalb Kupfer, das eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist und reduktiv beständig ist.^[28]

Metallisches Lithium erfüllt als Element mit dem negativsten Standardpotential von $-3,04\text{ V}$ gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) und einer theoretischen spezifischen Kapazität von $3860\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ scheinbar die besten Voraussetzungen für den Einsatz als Anodenaktivmaterial in LIB.^[48] Tatsächlich kommt das Metall in primären LIB als Anodenaktivmaterial kommerziell vornehmlich in Knopfzellen mit geringen Kapazitäten zum Einsatz. Aus sicherheitstechnischen Aspekten eignet sich metallisches Lithium allerdings nicht für den Einsatz in sekundären LIB. Als sehr elektronegatives Element ist Lithium dazu bestrebt Elektronen abzugeben und wirkt deshalb als starkes Reduktionsmittel. Während des Ladeprozesses würde sich metallisches Lithium in Form von Dendriten auf der Anodenoberfläche abscheiden. Diese Dendriten können im Zyklisierungsverlauf, das heißt bei aufeinanderfolgendem Laden und Entladen der Batterie, durch den Separator wachsen und bei Kontakt mit der Kathode einen internen Kurzschluss verursachen. Die Folge wäre ein drastischer Temperaturanstieg in der Zelle, der zwangsläufig in Verbindung mit der hohen Reaktivität des Lithiums und des

brennbaren Elektrolyten zur Explosion und Brand der Zelle führt.^[49] Aufgrund dieses hohen Gefahrenpotentials werden deshalb in kommerziellen sekundären LIB alternativ Graphit (C_6) oder Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$) als Anodenaktivmaterialien eingesetzt.^[50] Diese Materialien werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

2.2.3.1 Graphit

Aktuell ist Graphit das kommerziell am häufigsten eingesetzte Anodenaktivmaterial in LIB^[51], das mit der Kommerzialisierung der LIB von der Firma Sony im Jahr 1991 etabliert wurde^[31]. Bei Graphit liegt eine trigonale sp^2 Hybridisierung von kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen vor, die in einer hexagonalen Anordnung eine sogenannte Basalebene oder Graphenschicht bilden. Einzelne Graphenschichten sind über schwache van-der-Waals-Kräfte in einer fortlaufenden, gegeneinander verschobenen AB Sequenz in einer hexagonalen Kristallstruktur miteinander verbunden, wie Abbildung 2.7 zeigt.

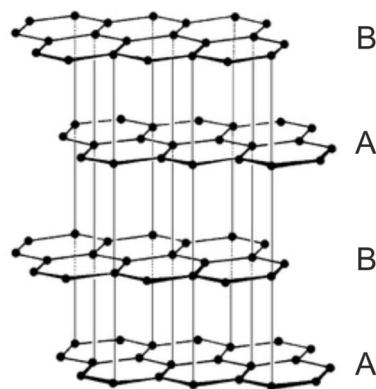


Abbildung 2.7: Darstellung der hexagonalen Schichtstruktur von Graphit.^[52]

Die unterschiedlich stark ausgeprägten Bindungskräfte innerhalb bzw. zwischen den Graphenschichten führen zu einer deutlichen Anisotropie der elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften des Materials. Dementsprechend besteht eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit entlang einer Graphenschicht und eine geringe elektrische und thermische Leitfähigkeit senkrecht zur Graphenschicht. Weiterhin können die einzelnen Graphenschichten durch minimale mechanische Beanspruchung voneinander abgetragen werden.^[52]

Die Einlagerung von Li^+ in die Graphitstruktur basiert auf einer sogenannten Einlagerungsreaktion. Dabei wird eine bestimmte Gastspezies in die Kristallstruktur eines Wirtsmaterials in die ursprünglich unbesetzten Zwischenräume der Kristallstruktur eingelagert. Ist die Kristallstruktur aus einzelnen Schichten aufgebaut zwischen denen die Gastspezies eingelagert wird, wird die Einlagerungsreaktion wie schon zuvor erwähnt als Interkalation bezeichnet.^[53] Im Fall von Graphit findet die Interkalation von Li^+ über die prismatische Oberfläche statt, die Einlagerung durch die Graphenschicht kann nur an Defektstellen erfolgen.^[54] Bei Normaltemperatur liegt der maximale Lithiierungsgrad x für kristallinen, graphitischen Kohlenstoff bei einem Lithium-Atom ($x = 1$) pro sechs Kohlenstoff-Atome, was einer theoretischen spezifischen Kapazität von $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ entspricht. Während der Lithiierung (hier: Ladeprozess der LIB) werden Li^+ in die Graphitstruktur eingelagert und in Analogie zu Gleichung 2.14 gemäß folgender Gleichung die Interkalationsverbindung Li_xC_6 gebildet:



Dabei findet die periodische Anordnung der Li^+ in den unbesetzten Zwischenräumen der Graphitstruktur bei niedriger Li^+ -Konzentration in einer sogenannten stufenartigen Formierung statt. Dieser stufenartige Prozess ist thermodynamisch aufgrund der erforderlichen Energie, um die herrschenden van-der-Waals-Kräfte zwischen zwei Graphenschichten zu überwinden und der gegensätzlichen Interaktionen zwischen den Gastspezies, bedingt. Dadurch sind bei niedriger Li^+ -Konzentration die Zwischenräume höchst besetzter Gastspezies für eine weitere Interkalation energetisch begünstigt.^[55] In Abbildung 2.8 ist die galvanostatische elektrochemische Reduktion (Reduktion bei einem konstanten Strom I) von Graphit gemäß Gleichung 2.27 schematisch und idealisiert dargestellt, wobei der Interkalationsverlauf fünf verschiedene Phasen aufweist, die durch den Stufenindex s ($s = \text{I, II, IIL, III, IV}$) beschrieben werden. Der Stufenindex s korrespondiert dabei mit der Anzahl von Graphenschichten, die an zwei nächstgelegenen Gastschichten angrenzen.

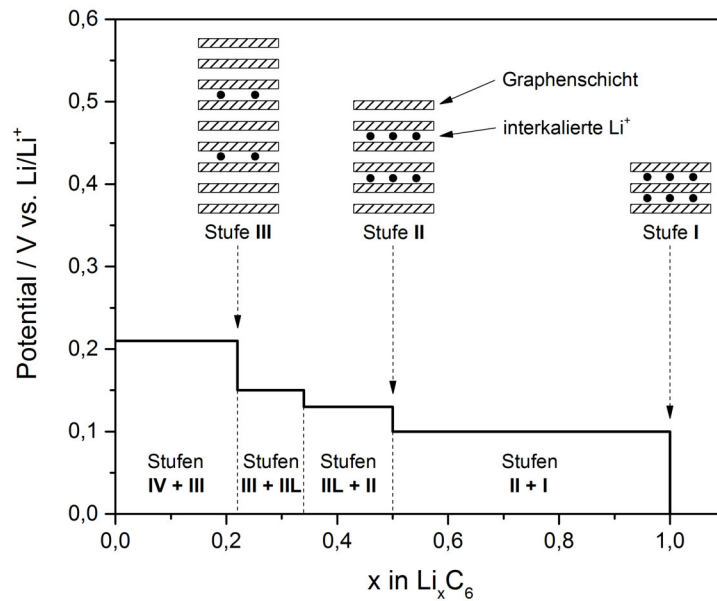


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der (idealen) stufenartigen Formierung während der galvanostatischen elektrochemischen Interkalation von Li^+ in Graphit. Grafik modifiziert von^[55].

Plateaus, bei denen während des Lithiierungsverlaufs ein konstantes Potential besteht, indizieren eine sogenannte Zwei-Phasen-Region. Das heißt, während des Lithiierungsverlaufs koexistieren zwei Phasen solange nebeneinander, bis ein bestimmter Lithiierungsgrad erreicht ist. Die Lithiierung von Graphit beginnt bei Stufe IV ab ca. 0,21 V vs. Li/Li^+ , wobei die Stufen IV und III in einer Zwei-Phasen-Region koexistieren bis ein Lithiierungsgrad von $\text{Li}_{0,22}\text{C}_6$ erreicht ist. An dieser Stelle fällt das Potential auf 0,15 V vs. Li/Li^+ ab und es folgen die nächsten Zwei-Phasen-Regionen mit den koexistierenden Stufen III und IIL (bis $\text{Li}_{0,34}\text{C}_6$) und nach einem weiteren Potentialabfall auf 0,13 V vs. Li/Li^+ die Stufen IIL und II (bis $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$). Aufgrund der unterschiedlich hohen Lithium-Einlagerungsdichte innerhalb der Kristallstruktur während des Lithiierungsverlaufs von Stufe III nach II wird hier eine Stufe IIL abgrenzend untergeordnet. Die letzte Zwei-Phasen-Region ist durch die koexistierenden Stufen II und I dargelegt, die nach einem weiteren Potentialabfall auf 0,1 V vs. Li/Li^+ bis zur vollständigen Lithiierung (LiC_6) existiert und der Prozess, gekennzeichnet durch die Stufe I, abgeschlossen ist.^[55-57] Die Interkalation von Li^+ ist mit einer Änderung der Graphit-Kristallstruktur verbunden, die bei vollständiger Lithiierung eine fortlaufende AA Sequenz der Graphenschichten aufweist. In diesem Fall liegen die Graphenschichten parallel übereinander, wobei deren Abstand um

ca. 10 % zum Ursprungszustand vergrößert wurde, gleichbedeutend mit einer Volumenänderung der Elementarzelle.^[58]

Abweichend von Abbildung 2.8 sind die einzelnen stufenartigen Potentialplateaus während der Lithiierung von Graphit aufgrund der variierenden Einlagerungsdichte von Li_xC_6 und auftretenden Überspannungsverlusten im Experiment durchaus undeutlicher voneinander abgrenzbar und wertverschieden. In der Praxis wird beobachtet, dass einerseits eine vollständige Lithiierung von Graphit erst bei Potentialen $< 0,1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ erfolgt und, dass andererseits bei der initialen Lithiierung von Graphit eine Ladungsmenge aufgebracht werden muss, die den Wert der theoretischen spezifischen Kapazität signifikant übersteigt. Diese Differenz stellt einen Ladungsmengenverlust dar und wird als irreversible Kapazität C_{irr} bezeichnet. Die während der Delithiierung (hier: Entladeprozess der LIB) wieder entnehmbare Ladungsmenge ist folglich reversibel (C_{rev}), was durch die Lade- und Entladekurve des ersten Zyklus einer Graphitelektrode in Abbildung 2.9 verdeutlicht wird. Über das Verhältnis der resultierenden Kapazität bezüglich der Delithiierung zur resultierenden Kapazität bezüglich der Lithiierung, quantifiziert die sogenannte Coulomb-Effizienz die auftretenden Ladungsmengenverluste und somit die Effizienz der Graphitelektrode.

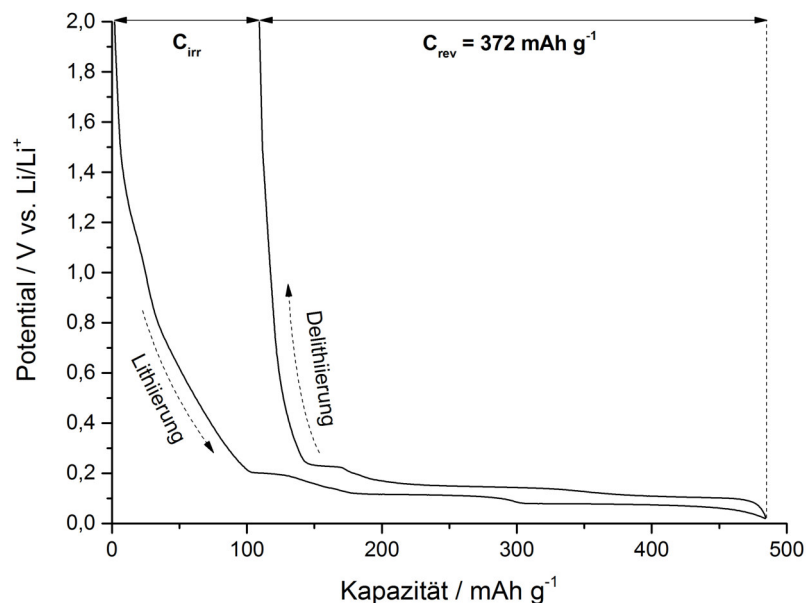


Abbildung 2.9: Lade- und Entladekurve des ersten Zyklus einer in dieser Arbeit vermessenen Graphitelektrode bei galvanostatischer Zyklisierung mit einer C-Rate von C/20.

Der Grund des Ladungsmengenverlustes während der initialen Lithiierung von Graphit wird im folgenden Abschnitt erläutert. Wie schon in Kapitel 2.2.2 erwähnt sollte ein Elektrolyt in einem elektrochemischen System idealerweise elektrochemisch beständig sein. In der Realität weist der Elektrolyt jedoch eine begrenzte elektrochemische Beständigkeit in einem sogenannten elektrochemischen Stabilitätsfenster auf. Diese Begrenzung ist durch die energetische Bandlücke E_g zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO) und dem niedrigsten nicht besetzten Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO) des Elektrolyten gekennzeichnet.^[59] Abbildung 2.10 veranschaulicht in einem Potential-Energie-Diagramm den Zusammenhang der relativen Elektronenenergien der Elektroden einer LIB in Kontakt mit einem Elektrolyten auf Basis organischer Carbonate und den Elektroden- und Zellpotentialen im elektrochemischen Gleichgewicht.

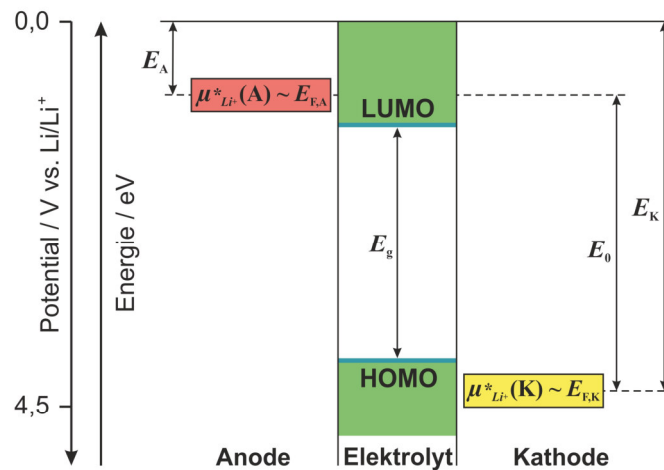


Abbildung 2.10: Potential-Energie-Diagramm einer schematischen LIB im elektrochemischen Gleichgewicht; Grafik modifiziert von^[59].

Dabei korreliert das elektrochemische Potential $\mu_{Li^+}^*$ mit der Fermi-Energie E_F der jeweiligen Elektrode.^[21] E_A und E_K bezeichnen die Elektrodenpotentiale der Anode und Kathode gegenüber metallischem Lithium und E_0 das dadurch hervorgerufene Zellpotential im elektrochemischen Gleichgewicht. Da das elektrochemische Potential $\mu_{Li}^*(A)$ und somit das Elektrodenpotential E_A hinsichtlich der Interkalation von Li^+ in die Graphitstruktur ($< 0,1$ V vs. Li/Li^+) über dem LUMO des Elektrolyten liegt, wird der Elektrolyt auf der Graphitoberfläche solange reduziert bis eine als Barriere wirkende sogenannte Passivierungsschicht (Solid Electrolyte Interphase – SEI), die dabei gebildet wird, den

Elektronentransfer von der Anode zum Elektrolyten blockiert. In Analogie dazu würde eine Kathode mit einem elektrochemischen Potential $\mu_{Li}^*(K)$ und dem Elektrodenpotential E_K unter dem HOMO des Elektrolyten diesen auf der Materialoberfläche der Kathode solange oxidieren, bis die sich ausbildende SEI den Elektronentransfer von dem Elektrolyten zur Kathode unterbindet.^[60, 61] Dieser elektrisch isolierende Oberflächenfilm ist permeabel für Li^+ , jedoch undurchlässig für Elektrolytkomponenten und stellt zudem einen gewissen Diffusionswiderstand für Li^+ dar, der unter Stromfluss die Überspannungsverluste der elektrochemischen Zelle erhöht.^[62, 63] Dieser Aspekt ist indes für die limitierte Schnellladefähigkeit von Graphit verantwortlich, da insbesondere bei hoher Stromdichte ein sicherheitskritisches Abscheiden von metallischem Lithium in Form von Dendriten auf der Anodenoberfläche begünstigt wird.^[64] Trotzdem ist die Ausbildung einer stabilen SEI auf der Elektrodenoberfläche essentiell für die effiziente, langzeitstabile und reversible Ein- und Auslagerung von Li^+ in LIB-Elektroden, da eine weitere Elektrolytzersetzung oder Ko-Interkalation von Lösungsmittelkomponenten inhibiert wird.^[65] Die Reduktion von Elektrolytlösungsmittel, Reaktion von Leitsalzkomponenten und Nebenreaktionen mit Verunreinigungen im Elektrolyten oder der Elektrode in Form der Ausbildung einer SEI, macht sich ferner in dem bereits erwähnten messbaren Ladungsmengenverlust während der initialen Lithiierung der Graphitelektrode bemerkbar. Die Zusammensetzung und Morphologie der SEI ist dabei abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Art des eingesetzten Elektrolyten.^[66] Im Allgemeinen besteht die SEI einerseits aus einer μm -dicken, porösen und Elektrolyt durchlässigen Schicht aus organischen und andererseits aus einer nm -dünnen, kompakten und Elektrolyt undurchlässigen, jedoch Li^+ permeablen Schicht aus anorganischen Zersetzungsprodukten. Der schematische Aufbau einer SEI auf einer Anodenoberfläche ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

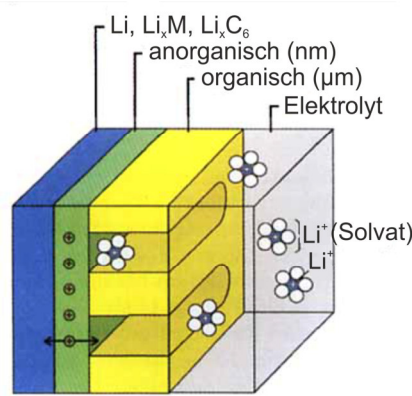
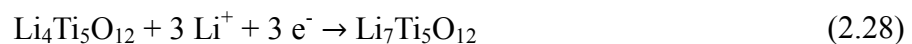


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau einer SEI auf einer Anodenoberfläche (z.B. Lithium-Metall, Lithium-Metalllegierungen oder Graphit). Grafik modifiziert von^[67].

Bei Einsatz eines Standardelektrolyten bestehend aus LiPF₆ als Leitsalz, das in den in Tabelle 2.1 aufgeführten Lösungsmitteln gelöst ist, setzt die Bildung der SEI auf einer Graphitoberfläche bei Potentialen zwischen 1,5 und 0,8 V vs. Li/Li⁺ ein und besteht hauptsächlich aus den organischen Komponenten Lithiumcarbonat (Li₂CO₃) und Lithiumalkylcarbonat (ROCO₂Li) und den anorganischen Komponenten Lithiumfluorid (LiF) und Lithiumoxid (Li₂O).^[44, 68] Die Ausbildung einer Passivierungsschicht durch oxidative Zersetzung des Elektrolyten auf einer Kathodenoberfläche ist einschlägig bekannt, soll aber im Zusammenhang dieser Arbeit nicht weiter erläutert werden.^[69]

2.2.3.2 Lithiumtitanat

Alternativ zu Graphit wird kommerziell Lithiumtitanat (LTO) als Anodenaktivmaterial in LIB eingesetzt.^[50] Die lithiumarme Phase Li₄Ti₅O₁₂ liegt in der Spinellstruktur vor und interkaliert Li⁺ bei einem Potential von ca. 1,5 V vs. Li/Li⁺ nach folgender Reaktionsgleichung:^[70]



Die Umwandlung in die in einer NaCl-Schichtstruktur vorliegende lithiumreiche Phase Li₇Ti₅O₁₂ ist dabei mit einer minimalen Volumenausdehnung der Elementarzelle von ca. 0,2 % verbunden.^[71] Die theoretische spezifische Kapazität des schnelllade- und hochstromfähigen LTO beträgt 175 mAh·g⁻¹.^[72, 73] Einerseits erweist sich das im Vergleich zu Graphit relativ hohe Lade- und Entladepotential als vorteilhaft, das im elektro-

chemischen Stabilitätsfenster von Elektrolyten auf Basis organischer Carbonate liegt und somit nahezu keine SEI auf der Anodenoberfläche während der elektrochemischen Reaktion gebildet wird. Ferner sind auch die Bedingungen zum Abscheiden von metallischem Lithium in Form von Dendriten auf der Anodenoberfläche während des Ladeprozesses nicht erfüllt.^[74] Andererseits führt das hohe Lade- und Entladepotential nachteilig zu einem geringen Zellpotential, wodurch die Energiedichte im Vergleich zu einer LIB mit Graphitanode reduziert wird.

2.2.4 Elektrodenstruktur

Die Elektrodenbeschichtung einer LIB-Elektrode besteht aus einem elektrochemisch aktiven Material, einem Binder und einem Leitfähigkeitsadditiv. Diese Komponenten bilden zusammen in Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung, der Partikelinteraktion untereinander, des Binderpolymers und der von außen aufgezwungenen Herstellungsbedingungen eine dreidimensionale poröse Elektrodenstruktur aus. Abbildung 2.12 stellt den schematischen Aufbau der Elektrodenstruktur einer LIB-Elektrode dar.

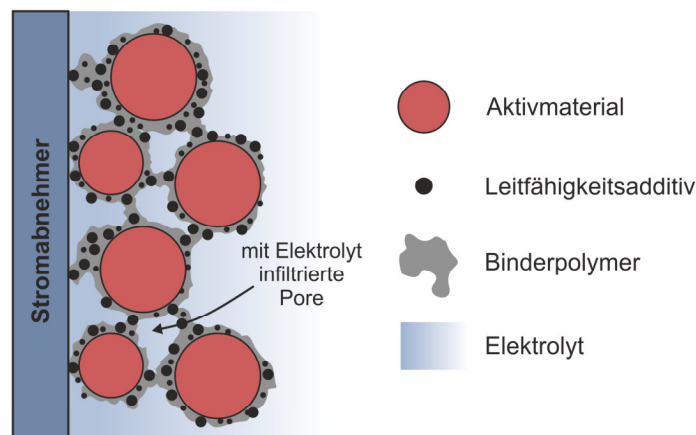


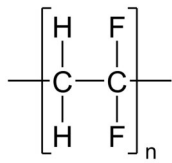
Abbildung 2.12: Schematischer Querschnitt der Elektrodenstruktur einer LIB-Elektrode zur Darstellung des elektrischen und ionischen Leitfähigkeitsnetzwerkes.

Die Elektrodenbeschichtung wird kommerziell über ein nasschemisches Beschichtungsverfahren hergestellt, wobei die Elektrodenkomponenten zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert werden und danach auf einen Stromabnehmer appliziert werden. Bei der anschließenden Trocknung wird das Prozesslösungsmittel entfernt, wobei die trockene Elektrodenbeschichtung zurückbleibt (vgl. Kapitel 4.1.2).

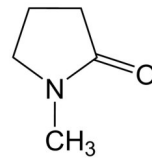
Damit der Gesamtanteil des Aktivmaterials innerhalb der Elektrode an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen kann, ist idealerweise eine vollständige elektrische sowie ionische Anbindung der Aktivmaterialpartikel erforderlich. Mit Hilfe eines Leitfähigkeitsadditivs wird ein elektrisches Leitfähigkeitsnetzwerk ausgebildet über das Elektronen zwischen dem Aktivmaterial und dem Stromabnehmer transportiert werden. Kommerziell wird Ruß als Leitfähigkeitsadditiv eingesetzt. Durch die mit Elektrolyt getränkte Porenstruktur innerhalb der Elektrode, wird der Li^+ -Transport von und zu den Aktivmaterialpartikeln gewährleistet. Die Qualität der elektrischen sowie ionischen Anbindung der Aktivmaterialpartikel, das heißt deren elektrochemische Anbindung innerhalb der Elektrodenstruktur, ist deshalb maßgeblich für die Reaktionskinetik und die elektrochemische Leistungsfähigkeit der gesamten Elektrode.^[75] Eine gute elektrische Anbindung zeichnet sich durch geringe Transportwege für die Elektronen aus, was beispielsweise durch eine möglichst kleine Partikelgröße und einer demzufolge hohen spezifischen Partikeloberfläche erreicht werden kann.^[76] Allerdings hat die Reduktion der Partikelgröße einerseits eine Minderung der Elektrodenporosität zur Folge, wodurch die Infiltration des Elektrolyten erschwert und die ionische Anbindung der Aktivmaterialpartikel beeinträchtigt wird. Andererseits stellt eine große spezifische Oberfläche gleichzeitig eine große Reaktionsfläche für Nebenreaktionen dar (SEI-Bildung) und erhöht irreversible Ladungsmengenverluste.^[77, 78] Für eine optimale elektrische sowie ionische Anbindung müssen diese Einflussfaktoren dementsprechend beachtet werden.

Um die dauerhafte und homogene Anordnung des Aktivmaterials und des Leitfähigkeitsadditivs innerhalb der Elektrodenstruktur sicherzustellen, ist ein Binder notwendig. Gleichzeitig gewährleistet der Binder die Haftung der gesamten Elektrodenbeschichtung und somit deren elektrischen Kontakt an den Stromabnehmer. In kommerziellen LIB wird vornehmlich sowohl für die Anode als auch für die Kathode das thermoplastische Binderpolymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) eingesetzt (vgl. Abbildung 2.13). PVDF besitzt eine gute chemische sowie elektrochemische Beständigkeit, ausreichende Bindungseigenschaften bei einem Einsatz der Standardmaterialien und ist in der Lage den Elektrolyten zu absorbieren, um den Li^+ -Transport vom Elektrolyten zum Aktivmaterial zu ermöglichen.^[79] Demgegenüber ist PVDF jedoch teuer in der Herstellung und kann üblicherweise nur in aprotisch-polaren Lösungsmitteln gelöst werden. Bei der

kommerziellen Elektrodenherstellung wird deshalb das umweltschädliche und toxische *N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Prozesslösungsmittel verwendet.^[80]



Polyvinylidenfluorid (PVDF)



***N*-methyl-2-pyrrolidon (NMP)**

Abbildung 2.13: Molekülstrukturen des Binderpolymers PVDF und des Prozesslösungsmittels NMP.

Aufgrund der teuren Elektrodenherstellung und der Toxizität bei Verwendung dieses Lösungsmittel-Binder-Systems werden aktuell kostengünstigere und vornehmlich wasserlösliche, umweltverträgliche Binderpolymere als Alternative zu PVDF vorgeschlagen und etabliert. In Kapitel 2.3.3.1 werden diese Binderpolymere detaillierter betrachtet. In Anbetracht des möglichen Einsatzes unterschiedlicher Binderpolymere und der damit zusammenhängenden Wahl des Lösungsmittels sowie deren Interaktion mit den Elektrodenkomponenten und möglichen variierenden Herstellungsbedingungen (Materialaufbereitung, Dispergieren, Beschichten, Trocknen, Elektrodennachbehandlung) kann die Elektrodenstruktur maßgeblich beeinflusst und gesteuert werden.^[81-87]

2.3 Silicium als innovatives Anodenaktivmaterial

Da die Anforderungen an LIB bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit permanent mit den Anwendungen steigen, liegt der Fokus der Forschung besonders auf der Weiterentwicklung von LIB-Elektroden, die im Vergleich zum aktuellen Stand der Technik eine höhere spezifische Kapazität und dadurch höhere Energiedichte aufweisen.^[88] Zudem sollen die Elektroden kostengünstig und umweltfreundlich in ihrer Herstellung sein. In diesem Zusammenhang werden innovative Materialsysteme vorgeschlagen, die diesen Anforderungen zukünftig gerecht werden sollen. Die kathodenseitige Erhöhung der spezifischen Kapazität stellt dabei allerdings ein Problem dar. Zum aktuellen Zeitpunkt stehen Kathodenaktivmaterialien zur Verfügung, die eine praktische spezifische Kapazität C_K von $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ aufweisen (vgl. Kapitel 2.2.1). Eine weitere Erhöhung der spezifische Zellkapazität C_{total} , das heißt die resultierende praktische Kapazität in Bezug auf die anteilmäßig elektrochemisch aktiven Elektrodenmassen, kann daher nur über die Anhebung der anodenseitigen spezifischen Kapazität C_A erzielt werden, wie folgender Zusammenhang darstellt:^[89]

$$C_{\text{total}} = \frac{1}{(1/C_A) + (1/C_K)} \quad (2.29)$$

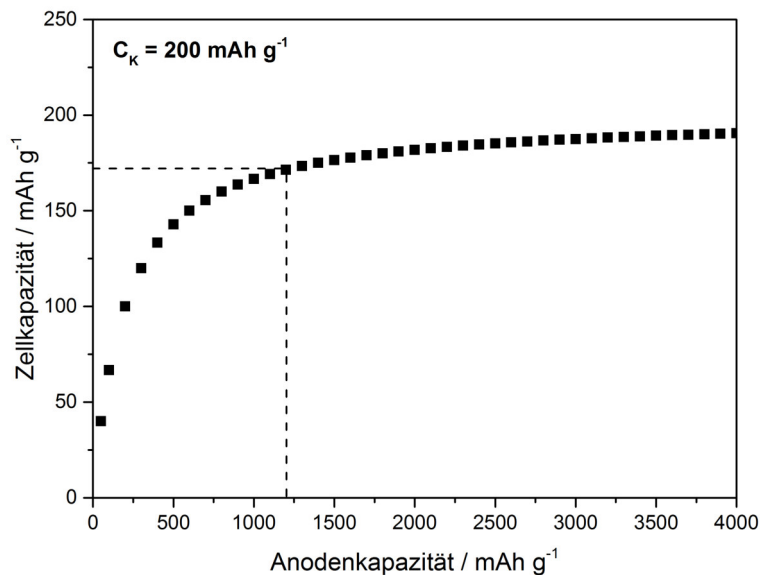
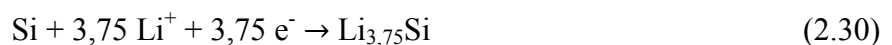


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der spezifischen Zellkapazität C_{total} einer LIB von der spezifischen Anodenkapazität C_A bei Einsatz einer Kathode mit einer spezifischen Kapazität von $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Wie Abbildung 2.14 verdeutlicht, wird allerdings die Zunahme der Zellkapazität bei einer weiteren Erhöhung der Anodenkapazität über $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ marginal klein. Daher sollte sich die Innovation bei einer Substitution des vorhandenen anodenseitigen Materialsystems durch Materialien mit höheren spezifischen Kapazitäten an diesem Wert orientieren.^[90] Aktuell vielfach diskutiert werden in diesem Zusammenhang Materialien auf Basis der Elemente Si, Sn, Sb, Ge, Al oder Mg, die mit Lithium eine Legierung bilden – sogenannte Lithium-Metall-Legierungen.^[91] Aus dieser Materialgruppe hat sich als überaus vielversprechendes Material für Anoden in LIB der nächsten Generation Silicium herauskristallisiert. Silicium ist mit einem Gewichtsanteil von 28 % neben dem Element Sauerstoff das am zweithäufigsten vorkommende Element in der Erdkruste und kristallisiert in der Diamantstruktur.^[92] Aufgrund der hohen Verfügbarkeit ist das Rohmaterial kostengünstig und zudem umweltverträglich einsetzbar. In den folgenden Abschnitten wird Silicium bezüglich des Einsatzes in LIB detaillierter vorgestellt.

2.3.1 Elektrochemische Reaktion von Lithium mit Silicium

Die elektrochemische Reaktion von Lithium mit Silicium zu einer Lithium-Silicium-Legierung basiert auf einer Additionsreaktion und einer Mischkristallbildung. Bei der Additionsreaktion unterscheidet sich die lithiierte Phasenstruktur von der Phasenstruktur des reinen Siliciums aufgrund einer Phasenänderung während der Lithiierung. Bei der Mischkristallbildung hingegen bleibt die Phasenstruktur der lithiierten Phase unverändert, wenn Li^+ weiter in das Gefüge eindringen.^[93] Nachdem Sharma et al. im Jahr 1976 erstmals die elektrochemische Reaktion von Lithium mit Silicium demonstrierten^[94], konnte durch Wen et al. im Jahr 1981 nachgewiesen werden, dass die elektrochemische Reaktion von Lithium mit Silicium bei einer Temperatur von 415°C dem binären Gleichgewichtsphasendiagramm Li-Si folgt, wobei mehrere kristalline Lithium-Silicid Phasen ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) identifiziert wurden^[95]. Die elektrochemische Reaktion von Lithium mit Silicium bei Raumtemperatur unterscheidet sich jedoch grundlegend von diesen ursprünglichen Beobachtungen, wobei nach folgender Reaktionsgleichung eine vollständige Lithiierung die einzige kristalline metastabile Phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ bildet.^[96]



Die theoretische spezifische Kapazität bei der Lithiierung von Silicium bei Raumtemperatur beträgt somit $3579 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.^[97] In Abbildung 2.15 ist der Potentialverlauf während der Lithiierung und Delithiierung von Silicium und den dabei auftretenden Phasen dargestellt.

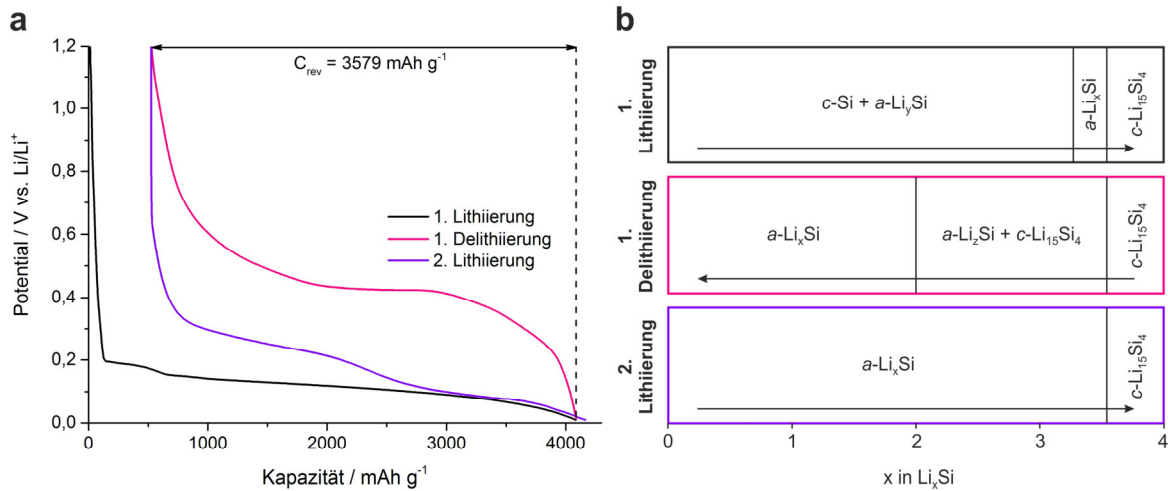


Abbildung 2.15: (a) Lade- und Entladekurven der initialen Lithiierung/Delithiierung von Silicium bei galvanostatischer Zyklisierung mit einer C-Rate von C/20 bei Raumtemperatur und (b) schematische Darstellung der dabei auftretenden Phasen (Grafik modifiziert von^[98]). Die Variablen y bzw. z kennzeichnen hier eine bestimmte feststehende Zusammensetzung der Phase $a\text{-Li}_x\text{Si}$.

Die initiale Lithiierung von kristallinem Si ($c\text{-Si}$) beginnt ab einem Potential von ca. 0,11 V vs. Li/Li^+ . Über eine Additionsreaktion kommt es zum Aufbrechen der Si-Si-Bindungen und dadurch zur Umwandlung des $c\text{-Si}$ in eine metastabile amorphe lithiierte Phase ($a\text{-Li}_x\text{Si}$).^[97] Dabei koexistieren zunächst $c\text{-Si}$ und eine amorphe lithiierte Phase $a\text{-Li}_y\text{Si}$ (y ist dabei konstant) innerhalb einer Zwei-Phasen-Region nebeneinander – gekennzeichnet durch ein flaches Plateau im Potentialverlauf – bis die vollständige Amorphisierung zu $a\text{-Li}_x\text{Si}$ abgeschlossen ist.^[99] Der Grund für die Amorphisierung ist, dass die Bildung der metastabilen amorphen Phase im Gegensatz zur Bildung der Gleichgewichtsphasen (wie bei einer Temperatur von 415°C beobachtet^[95]) durch die geringere freie Enthalpie bezüglich der Reaktanten energetisch begünstigt ist.^[99] Die Reaktionsfront dringt dabei diffusionsbedingt von der Materialoberfläche zum Kern hindurch, wobei die kristalline Phase förmlich aufgezehrt wird.^[97] Obrovac et al. konnten nachweisen, dass bei weiterer Lithiierung unter einem Potential von 0,05 V vs. Li/Li^+ die amorphe Phase $a\text{-Li}_x\text{Si}$ (x ist nun während der Mischkristallbildung variabel) schließlich in die kristalline metastabile

Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ umgewandelt wird.^[96] Die darauffolgende Delithiierung ist gleichermaßen zunächst durch eine Zwei-Phasen-Region gekennzeichnet, in der die kristalline Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ und eine amorphe Phase $a\text{-Li}_z\text{Si}$ (z ist konstant) nebeneinander koexistieren. Der Potentialverlauf verdeutlicht dies durch ein Plateau um ca. 0,4 V vs. Li/Li^+ . Die Delithiierung ist abgeschlossen, wenn die amorphe Phase $a\text{-Li}_x\text{Si}$ (x ist variabel) vollständig zu amorphem Si ($a\text{-Si}$) ohne Änderung der Phasenstruktur umgewandelt wurde, was durch einen ansteigenden Potentialverlauf charakterisiert ist. Während einer darauf folgenden Lithiierung kristallisiert $a\text{-Li}_x\text{Si}$ direkt in die kristalline Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ über eine Mischkristallbildung ohne Änderung der Phasenstruktur.^[98, 99]

2.3.2 Konsequenzen der Lithiierung/Delithiierung von Silicium

Die hohe Anzahl von Li^+ , die während der elektrochemischen Reaktion von Lithium mit Silicium in die Kristallstruktur von Silicium ein- und ausgelagert werden können, führt zu einer extremen Volumenänderung des Materials. Sethuraman et al. konnten den Wert der Volumenänderung bei vollständiger Lithiierung durch Modelluntersuchung von Silicium-Dünnschichtelektroden auf 370 % gegenüber dem Ausgangszustand abschätzen.^[100] Die Volumenexpansion bzw. Volumenkontraktion in Verbindung mit den Phasenänderungen während der Lithiierung bzw. Delithiierung führt dementsprechend zu einer mechanischen Belastung (Zug- und Druckspannungen von ca. 1 bis 2 MPa) des Materials und somit der gesamten Elektrodenstruktur.^[101-103] Die Folgen sind Partikelbruch, partielle elektrische Isolation elektrochemisch aktiver Elektrodenteile und Kontaktverlust der Elektrodenbeschichtung vom Stromabnehmer.^[104, 105]

Aufgrund des niedrigen Potentials während der Lithiierung von Silicium wird eine SEI auf der Oberfläche der Siliciumpartikel bei Einsatz des Standardelektrolyten gebildet (vgl. Kapitel 2.2.3.1). Der generelle Aufbau der SEI auf der Oberfläche von Silicium bestehend aus organischen und anorganischen Komponenten ist mit der SEI auf einer Graphitoberfläche vergleichbar (vgl. Abbildung 2.11). Bei genauerer Betrachtung werden jedoch signifikante Unterschiede festgestellt, die vielfach in der Literatur diskutiert werden und zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vollständig aufgeklärt sind. Ein besonderer Aspekt ist, dass die Partikeloberfläche von Silicium eine natürliche Passivierungsschicht bestehend aus Siliciumoxid (SiO_x) und funktionellen Oberflächengruppen, wie beispielsweise Silanol (Si-OH) enthält.^[106] Des Weiteren muss der Einfluss von Verunreinigungen durch Spuren

von Wasser im Elektrolyten Beachtung finden, die Nebenreaktionen verursachen. Das Leitsalz LiPF_6 reagiert in Anwesenheit von Wasser zu Fluorwasserstoffsäure (HF) nach folgenden Reaktionsgleichungen:^[107]



Phillipe et al. konnten einerseits nachweisen, dass während der initialen Lithiierung Siliciumdioxid (SiO_2) zu Lithiumsilicat (Li_4SiO_4) und Lithiumoxid (Li_2O) nach folgenden Reaktionsgleichungen umgesetzt wird:^[108, 109]



Die Bildung von Li_4SiO_4 an der direkten Partikeloberfläche ist dabei irreversibel, wohingegen die Bildung von Li_2O reversibel ist, jedoch nur im lithiierten Zustand existiert und während des Zyklisierungsverlaufs mit HF zu LiF umgesetzt wird:^[110]



Andererseits konnte während des weiteren Zyklisierungsverlaufs beobachtet werden, dass nicht vollständig umgesetztes SiO_x mit HF zu einer fluorierten Siliciumspezies SiO_xF_y reagiert.^[111] Dabei wird vermutet, dass erst während des Zyklisierungsverlaufs die Migration von HF durch die initiale SEI stattfindet. Der genaue Reaktionsmechanismus bei der Reaktion von SiO_x mit HF konnte bisher jedoch nicht vollständig aufgeklärt werden. Die zusätzliche Bildung von Wasser aus Gleichung 2.35 induziert weiterhin die Produktion von HF, wodurch der Verzehr von Li_2O und die Bildung von SiO_xF_y weiter verstärkt werden. Bedingt durch die Elektrolytzersetzung während der Lithiierung werden als weitere anorganischen Komponenten hauptsächlich LiF und Li_xPF_y -Spezies sowie die organischen Komponenten Li_2CO_3 und Lithiumalkylcarbonat (ROCO_2Li) in der SEI beobachtet.^[112]

Sowohl während der initialen Lithiierung als auch während des Zyklisierungsverlaufs wird die Morphologie der SEI verändert. Chan et al. beschreiben anhand von Modellelektroden

auf Basis von Silicium-Nanodrähten die Ausbildung einer oberflächenrauen SEI während der initialen Lithiierung und der potentialabhängigen Änderung der Morphologie, die in Zusammenhang mit den oben aufgeführten SEI-Bildungsmechanismen steht.^[106] Einerseits nimmt die Dicke der SEI während der Lithiierung zu, wobei die durch die Volumenausdehnung des Materials hervorgerufenen mechanischen Belastungen bei vollständiger Lithiierung zum Reißen der Schicht führt. Andererseits wird eine teilweise Auflösung der Schicht während der Delithiierung beobachtet, was sich in der Minderung von elektrischen Widerständen (Impedanzen) äußert und mit der Bildung und Umsetzung von Li_2O während der initialen Lithiierung erklärt werden kann.^[109] Aufgrund der enormen Volumenänderung des Materials schreitet die Rissbildung in der SEI im Zyklisierungsverlauf permanent voran. Folglich wird die SEI an dem wieder frei zugänglichen Teil der Partikeloberfläche während der nächsten Lithiierung rekonstruiert. Neben der Aufzehrung von Elektrolytkomponenten, irreversiblen Einschluss von Lithium-Spezies, Isolation elektrochemisch aktiver Elektrodenkomponenten, Agglomeration einzelner Partikel und Verringerung des Porenvolumens (elektrochemische Versinterung) führt die dramatische Morphologieänderung der elektrisch isolierenden SEI als Folge der extremen Volumenänderung zur Erhöhung von Elektrodenwiderständen und schließlich zur Elektrodendegradation in Form von signifikantem Kapazitätsverlust während des Zyklisierungsverlaufs.^[113-118]

2.3.3 Problemlösungsansätze

Um nun den Vorteil der hohen spezifischen Kapazität von Silicium in LIB zu nutzen, gilt es sich mit der Problematik der extremen Volumenänderung des Materials während der Lithiierung/Delithiierung zu arrangieren. Dazu werden in der Literatur verschiedene Lösungsansätze diskutiert, die im Folgenden dargestellt werden.

2.3.3.1 Binder und Elektrodenstruktur

Wie schon zuvor in Kapitel 2.2.4 erwähnt, wird konventionell PVDF als Binderpolymer in LIB-Elektroden eingesetzt. Die Verwendung von PVDF als Binder ist jedoch bei Einsatz von Silicium als Anodenaktivmaterial nicht geeignet. PVDF ermöglicht lediglich die Siliciumpartikel physikalisch über van-der-Waals-Kräfte miteinander zu verbinden. Aufgrund der schwachen Bindung und der hohen Flexibilität des Binderpolymers führt die hohe mechanische Belastung durch die Volumenänderung während der

Lithiierung/Delithiierung zur Separation und Isolation des Aktivmaterials und folglich zur Elektrodendegradation nach wenigen Zyklen.^[119, 120] Eine wesentlich höhere mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur kann durch den Einsatz des Binderpolymers auf Basis von Polyimid (PI) erzielt werden. Kim et. al konnten dadurch eine signifikante Verbesserung der Zyklenstabilität im Vergleich zu PVDF-basierten Siliciumelektroden über 20 Zyklen darlegen.^[121] Jedoch muss auch hier bei der Elektrodenherstellung das toxische Prozesslösungsmittel NMP verwendet werden, was den Einsatz von PI als Binderpolymer unattraktiv macht.

Demgegenüber wird in der Literatur die Verwendung von wasserlöslichen Binderpolymeren fokussiert. Carboxymethylcellulose (CMC) ist ein lineares polymeres Cellulosederivat, bei dem Hydroxygruppen ($-OH$) durch Carboxymethylgruppen ($-CH_2COOH$) substituiert sind. Üblicherweise wird CMC in Form des Natriumsalzes (Na-CMC) verwendet, wobei die Wasserlöslichkeit durch die Dissoziation der Carboxymethylgruppen realisiert wird.^[122] In Abhängigkeit des pH-Wertes der Elektroden dispersion kann der Bindungsmechanismus einerseits über Interaktion der Carboxylatgruppen ($-COO^-$) des Binders mit den Hydroxygruppen der Siliciumoberfläche durch eine kovalente Bindung (pH 7) erfolgen.^[123, 124] Bei ausreichender Protonenanzahl in der Elektrodendispersion (pH 3) wird andererseits die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den neutralisierten Carboxygruppen ($-COOH$) und Hydroxygruppen begünstigt. Die mechanisch wesentlich flexiblere Bindung über die Wasserstoffbrücken im Gegensatz zu der mechanisch spröden, kovalenten Bindung ist dazu in der Lage die Elektrodenstruktur bei limitierter Volumenänderung über einen sogenannten Selbstheilungsmechanismus während der Zyklisierung zu erhalten.^[125] Mazouzi et al. konnten dadurch 700 Zyklen mit einer zu ca. 35 % kapazitätslimitierten (vgl. Kapitel 2.3.3.4) Siliciumelektrode demonstrieren.^[126] Aufgrund der weitaus höheren Konzentration und homogenen Verteilung von Carboxygruppen entlang der Polymerketten, die dementsprechend eine höhere Anzahl an Silicium-Polymer-Verbindungen eingehen können, werden die ebenfalls wasserlöslichen Binderpolymere Polyacrylsäure (PAA) und Natrium-Alginat (Natriumsalz der Alginsäure) als Alternative zu Na-CMC vorgeschlagen. Durch den Einsatz von PAA erzielten Magasinski et al. mit einer Siliciumelektrode bei unlimitierter Zyklisierung 100 stabile Zyklen.^[127] Kovalenko et al. konnten ebenfalls 100 Zyklen bei

unlimitierter Zyklisierung einer Siliciumelektrode bei Einsatz von Alginat als Binderpolymer demonstrieren.^[128]

Aufgrund der großen Relevanz des Binderpolymers für die Erhaltung der Elektrodenstruktur während der Zyklisierung von Siliciumelektroden, werden Binderpolymere permanent weiterentwickelt. Aussichtsreich sind dabei Binder auf Basis der PAA die so modifiziert werden, dass die Erhaltung der Elektrodenstruktur durch eine Quervernetzung weiter verbessert werden kann.^[129] Zudem besteht ein großes Interesse daran elektrisch leitfähige Polymere zu entwickeln, die neben der Gewährleistung der mechanischen Stabilität das Leitfähigkeitsnetzwerk erhalten.^[130] Auf diese innovativen Binderpolymere wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da hier noch Entwicklungsbedarf besteht und diese Binderpolymere nicht kommerziell verfügbar sind. In dieser Arbeit wird vornehmlich der Einsatz der Binderpolymere PI, Na-CMC, PAA und Na-Alginat diskutiert, deren Molekülstrukturen in Abbildung 2.16 dargestellt sind.

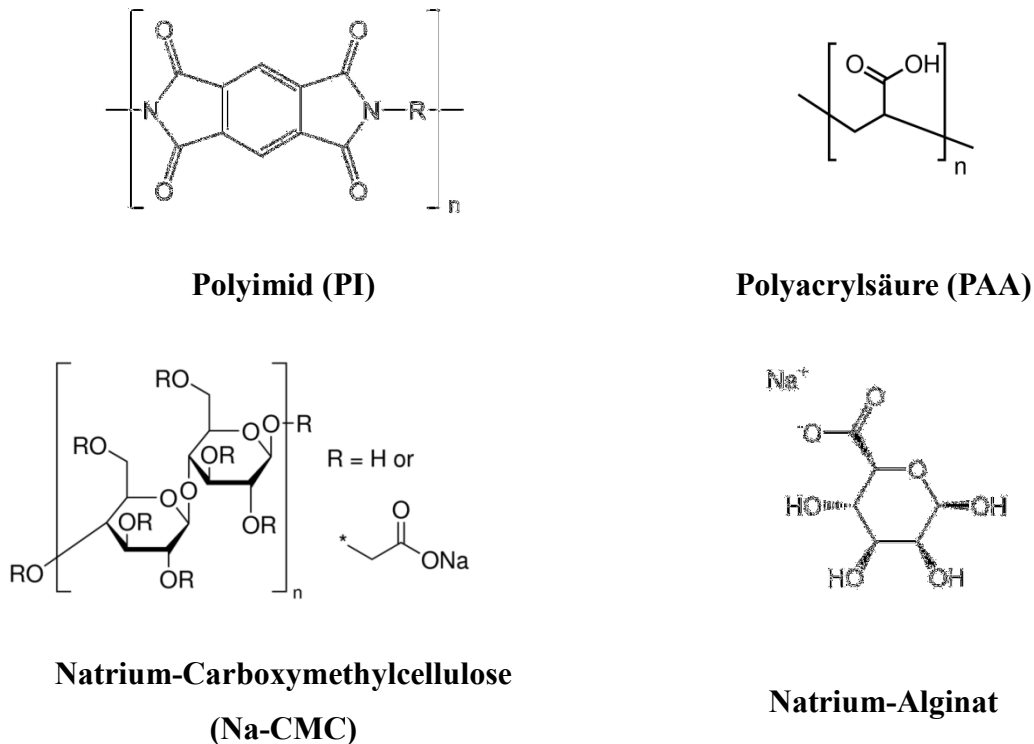


Abbildung 2.16: Molekülstrukturen der Binderpolymere PI, PAA, Na-CMC und Na-Alginat.

2.3.3.2 Modifikation des Aktivmaterials

Zur Verminderung der mechanischen Belastung der Elektrodenstruktur während der Lithiierung/Delithiierung von Silicium wird auf die Vorteile der Nanotechnologie zurückgegriffen.^[131] Durch die Verwendung von nanoskaliertem im Vergleich zu mikroskaliertem Aktivmaterial wird einerseits der Diffusionsweg für Li^+ verringert, sodass die Kinetik des Ladungstransports während der Lithiierung/Delithiierung signifikant erhöht wird.^[132] Andererseits wird der Effekt der Volumenänderung und der damit verbundenen mechanischen Belastung bei vergleichbarer kleinerer Partikelgröße gemindert.^[133] Grundsätzlich werden hohe mechanische Belastungen durch die inhomogene Volumenänderung während der Lithiierung/Delithiierung und insbesondere während der initialen Lithiierung innerhalb von Zwei-Phasen-Regionen hervorgerufen.^[134] Durch den Einsatz eines Ausgangsmaterials, das herstellungsbedingt amorph ist (*a*-Si) oder dessen Kristallinität durch mechanische Zerkleinerung weitgehend amorphisiert wird, kann die Lithiierung/Delithiierung in Zwei-Phasen-Regionen weitgehend vermieden werden.^[135] Gauthier et al. konnten beispielsweise durch diese Maßnahmen die Zyklenstabilität von 300 auf 600 Zyklen bei nichtlimitierter Zyklisierung einer Siliciumelektrode steigern.^[136] Die kritische Partikelgröße unter der ein Partikelbruch während der Lithiierung vermieden wird konnte durch Liu et al. auf 150 nm für *c*-Si und durch McDowell et al. auf 870 nm für *a*-Si identifiziert werden.^[137, 138]

Ein weiteres weites Feld der Materialentwicklung nimmt die Herstellung von sogenannten eindimensionalen Nanostrukturen in Form von Silicium-Nanodrähten, -Nanosäulen, -Nanoröhren, -Nanosphären oder über die physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung erzeugten Siliciumdünnschichten ein.^[139-143] Diese Materialien können herstellungsbedingt ohne Verwendung eines Binders oder Leitfähigkeitsadditivs als autarke Elektrodenkomponente auf einem Stromabnehmer fungieren. Trotz der hohen Zyklenstabilität solcher Elektroden bestehen beachtliche Nachteile durch den hohen Herstellungsaufwand und beschränkt skalierbaren Herstellungsprozess, die geringe flächenspezifische Beladung der Elektrode mit elektrochemisch aktivem Material und den dementsprechend hohen Herstellungskosten dieser Elektroden.^[144] Obgleich die Verwendung dieser Materialien als Modellelektroden zur Aufklärung fundamentaler Reaktionsmechanismen des Materialsystems Li-Si nützen, ist deren Einsatz in kommerziellen LIB-Elektroden

weniger sinnvoll. Abbildung 2.17 zeigt beispielhaft rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der oben diskutierten nanostrukturierten Materialien.

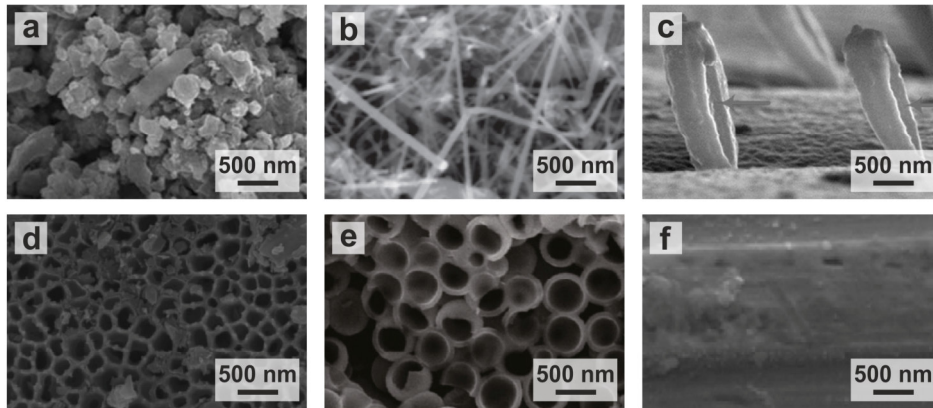


Abbildung 2.17: Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops (REM) von (a) Silicium-Nanopartikeln^[136], (b) Silicium-Nanodrähten^[139], (c) Silicium-Nanosäulen^[140], (d) Silicium-Nanoröhren^[141], (e) Silicium-Nanosphären^[142] und (f) eines Siliciumdünnsfilms^[145]. Grafiken der Quellen entsprechend modifiziert.

Als wesentlich aussichtsreicher hat sich die Kombination von Silicium mit einem sogenannten elektrochemisch aktiven oder inaktiven Matrixmaterial erwiesen, in dessen Matrix nanoskalierte Siliciumpartikel implementiert werden, um ein Volumenänderung während der Lithiierung/Delithiierung zu kompensieren.^[146] Insbesondere werden hier durch die Verknüpfung von Silicium mit Kohlenstoff durch reines mechanisches Mischen oder Mahlen, Einbettung der Siliciumpartikel in eine poröse Kohlenstoffmatrix, Beschichten der Siliciumpartikel oder Strukturierung und Modifikation der Siliciumpartikel mit Graphenschichten oder Kohlenstoffnanoröhren sogenannte Silicium-Kohlenstoff-Kompositmaterialien (Si/C-Komposit) synthetisiert. Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit, der wie Silicium im ähnlichen Potentialbereich elektrochemischen Aktivität und der während der Lithiierung/Delithiierung geringfügigen Volumenänderung erweist sich Kohlenstoff deshalb als besonders vorteilhaft, um die gesamte Elektrodenstruktur zu stabilisieren.

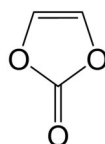
Im Folgenden wird zu den zuvor erwähnten Beispielen eine Auswahl von Forschungsergebnissen hinsichtlich der Si/C-Komposite vorgestellt, die kommerziell von Interesse sein könnten und deren Materialsynthesen vornehmlich die herkömmliche nasschemische Elektrodenherstellung zulassen. Wang et al. stellten durch Mahlen von Silicium mit Graphit ein Si/C-Komposit mit einem Si-Massenanteil von 20 % her, das eine praktische

spezifische Kapazität von ca. $1000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ lieferte. Nach 20 Zyklen ist die Kapazität auf ca. $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gesunken.^[147] Hochgatterer et al. konnten durch einfaches Mischen von Silicium mit Graphit ein Si/C-Komposit herstellen, das eine Kapazität von $1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ lieferte. Nach 50 Zyklen ist die Kapazität auf ca. $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gesunken.^[124] Wang et al. synthetisierten ein Si/C-Komposit mit einem Si-Massenanteil von 42 % durch Pyrolyse einer Phenolharzlösung in der nanoskaliertes Silicium dispergiert vorlag. Die Kapazität des Komposits belief sich auf $700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ über 50 Zyklen. Die Effizienz betrug im ersten Zyklus 57,0 % und in den weiteren Zyklen 97,0 %.^[148] Yoshio et al. beschichteten Siliciumpartikel mit Kohlenstoff mittels thermischer Gasphasenabscheidung. Das Si/C-Komposit lieferte eine Kapazität von ca. $700 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ über 50 Zyklen.^[149] Holzapfel et al. konnten durch einen Pyrolyseprozess nanoskaliertes Silicium auf Graphitoberflächen abscheiden. Das so synthetisierte Si/C-Komposit mit einem Si-Massenanteil von 20 % lieferte eine Kapazität von ca. $1300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, wobei nach 100 Zyklen noch eine Kapazität von $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ verfügbar war. Die Effizienz betrug im ersten Zyklus 74,0 % und in den weiteren Zyklen 98,0 %.^[150] Choi et al. synthetisierten mittels Spraypyrolyse ein Si/C-Komposit bei dem nanoskaliertes Silicium umgeben mit einer amorphen Kohlenstoffhülle in einer ballartigen Graphenstruktur angeordnet wurde. Der Si-Massenanteil wurde zu ca. 75 % identifiziert und das Komposit lieferte eine Kapazität von ca. $1300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ im Langzeittest. Nach 500 Zyklen ist die Kapazität auf ca. $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gesunken. Die Effizienz betrug im ersten Zyklus 71,4 % und in den weiteren Zyklen 99,8 %.^[151] Feng et al. dispergierten mittels chemischer Gasphasenabscheidung Kohlenstoff ummantelte Siliciumpartikel in einem Netzwerk aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNT). Das synthetisierte Si/C-Komposit lieferte eine Kapazität von $2600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, wobei nach 100 Zyklen noch eine Kapazität von ca. $2000 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ verfügbar war. Die Effizienz betrug im ersten Zyklus 75,9 % und in den weiteren Zyklen 99,0 %.^[152]

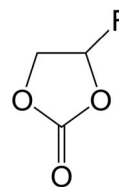
2.3.3.3 Modifikation der SEI

Wie zuvor in Kapitel 2.3.2 erläutert, hat die SEI einen erheblichen Einfluss auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit einer Siliciumelektrode. In diesem Zusammenhang sollte die SEI im optimalen Fall der Volumenänderung während der Lithiierung/Delithiierung standhalten. Da der in kommerziellen LIB eingesetzte Standardelektrolyt diese Voraussetzung nur unzureichend erfüllt, werden dem Elektrolyten

sogenannte Additive in Form eines Lösungsmittels in geringer Konzentration (1-15 %) beigemischt, dessen Zersetzungsprodukte die SEI auf der Elektrodenoberfläche stabilisieren. Dazu muss das Additiv die chemische Eigenschaft erfüllen (geringes LUMO Energieniveau) bei einem höheren Potential reduziert zu werden, bevor die anschließende Zersetzung der anderen Elektrolytlösungsmittel eintritt.^[44] Diese kontrollierte Bildung einer stabilen SEI durch die höhere Reaktivität des Additivs, führt zur signifikanten Erhöhung der Zyklenstabilität, der Lebensdauer, Verminderung irreversibler Ladungsmengenverluste und geringeren Elektrodenimpedanzen.^[153] Bei Graphitelektroden hat sich vornehmlich Vinylencarbonat (VC) als Elektrolytadditiv leistungssteigernd erwiesen. Aurbach et al. konnten nachweisen, dass VC auf der Graphitoberfläche zu einem kettenartigen flexiblen Polymerfilm bestehend aus $-\text{OCO}_2\text{Li}$ -Gruppen reduziert wird, die über stabile $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen miteinander verbunden sind.^[154] Demgegenüber wird für Siliciumelektroden die Verwendung von Fluoroethylencarbonat (FEC) vorgeschlagen. Die Zugabe von FEC zum Standardelektrolyten führt im Vergleich ohne Elektrolytadditiv zu einer dünneren, homogenen, flexibleren und chemisch beständigeren SEI, die irreversible Ladungsmengenverluste reduziert und die Zyklenstabilität signifikant erhöht. Der genaue Reaktionsmechanismus bei der Reduktion von FEC ist dabei nicht vollständig aufgeklärt. Etacheri et al. vermuten zunächst die Umsetzung von FEC mit HF zu VC und der anschließenden Polymerisation zu Polycarbonat-Spezies und dessen teilweisen weiteren Umsetzung zu funktionellen $-\text{OCO}_2\text{Li}$ -Gruppen.^[155] Nie et al. vermuten weiterhin die Reduktion von FEC zu LiF , wobei zunächst ein instabiles organisches Radikal gebildet wird, das anschließend zu Polycarbonat-Spezies polymerisiert.^[156] Dies erklärt zusätzlich den durch mehrere Arbeitsgruppen nachgewiesenen höheren LiF -Anteil in der SEI FEC-haltiger Elektrolyte, der die SEI zusätzlich stabilisiert.^[157, 158] In Abbildung 2.18 sind die Molekülstrukturen von VC und FEC dargestellt.



Vinylencarbonat (VC)



Fluoroethylencarbonat (FEC)

Abbildung 2.18: Molekülstrukturen der Elektrolytadditive VC und FEC.

2.3.3.4 Äußere elektrochemische Rahmenbedingungen

Durch Anpassung und Variation der Rahmenbedingungen unter denen die elektrochemischen Reaktionen an einer Siliciumelektrode ablaufen, kann von außen her Einfluss auf das Materialsystem Li-Si genommen werden. Der Grad der mechanischen Belastung infolge der Volumenänderung ist simultan abhängig vom Potentialbereich in dem die Siliciumelektrode zyklisiert wird.^[99, 159] Obrovac et al. konnten zeigen, dass nach der initialen Lithiierung und teilweisen Amorphisierung des Materials durch die Beschränkung des unteren Abschaltpotentials auf 0,17 V vs. Li/Li⁺ während der weiteren Zyklisierung die Zyklenstabilität einer Siliciumelektrode signifikant verbessert werden kann.^[160] Durch diese Maßnahme wird die Transformation von *a*-Li_xSi zu *c*-Li₁₅Si₄ während der Lithiierung inhibiert und dementsprechend die Zyklisierung in einer Zwei-Phasen-Region in Verbindung mit hohen mechanischen Belastungen vermieden (vgl. Kapitel 2.3.1 und 2.3.3.2).

Einen wesentlichen Einfluss auf den Grad der mechanischen Belastung hat ferner die Stromdichte (C-Rate) mit der die Siliciumelektrode belastet wird. Aufgrund von Überspannungsverlusten ist der Ladungstransport innerhalb der Elektrode diffusionsbedingt limitiert. Pereira-Nabais et al. stellten fest, dass eine hohe im Vergleich zu einer niedrigen Stromdichte die reversible Kapazität der Siliciumelektrode reduziert. Infolgedessen führt die eingeschränkte Volumenänderung bei einer hohen Stromdichte zu einem höheren Anteil LiF und einem geringen Anteil organischer Bestandteile in der SEI. Die resultierende SEI ist dadurch im Vergleich zur Zyklisierung mit niedriger Stromdichte homogener und dünner, was die Zyklenstabilität der Elektrode erhöht.^[161]

Des Weiteren wird für Siliciumelektroden die sogenannte kapazitätslimitierte Zyklisierung vorgeschlagen.^[162, 163] Dabei wird in einem definierten Potentialbereich die Kapazität während der Lithiierung bzw. der Delithiierung auf einen konstanten Wert limitiert, der anteilmäßig geringer ist als die maximale reversible Kapazität der Siliciumelektrode. Infolgedessen sind das untere bzw. das obere Abschaltpotential während der Zyklisierung in Abhängigkeit von Degradation und Überspannungsverlusten innerhalb des definierten Potentialbereichs variabel. Gleichzeitig wird durch die kapazitätslimitierte Zyklisierung der Grad der mechanischen Belastung infolge der reduzierten Volumenänderung gemindert. Leveau et al. konnten durch eine kapazitätslimitierte Lithiierung auf

900 mAh·g⁻¹ und einem konstanten oberen Abschaltpotential von 0,8 V vs. Li/Li⁺ eine Siliciumelektrode bis zu 2000 Zyklen zyklisieren.^[163]

2.3.4 Vollzellen

Letztendlich liegt die Herausforderung bei der Substitution von Graphit durch Silicium in LIB-Anoden in der Implementierung einer Siliciumelektrode in eine Vollzelle, wobei die Siliciumanode mit einer kommerziellen Kathode kombiniert wird. Einen wesentlichen Einfluss auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der LIB hat die Wahl der sogenannten Zellbilanzierung, die durch das Verhältnis der flächenspezifischen Elektrodenkapazität der negativen (Anode) zur positiven (Kathode) Elektrode beschrieben wird (N/P-Verhältnis). Üblicherweise ist in kommerziellen LIB $1,0 < N/P < 1,2$, um das Abscheiden von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche zu vermeiden.^[164] Aktuell liegen sehr wenige Publikationen vor, die eine Implementierung von Siliciumelektroden in Vollzellen beschreiben. Cui et al. haben eine auf Silicium-Nanodrähten-basierte Si/C-Kompositanode mit einer LiCoO₂-Kathode kombiniert (N/P = 1,4) wobei eine Kapazität von ca. 1400 mAh·g⁻¹ (bezogen auf die Masse Si/C-Komposit in der Anode) erreicht wurde, die nach 30 Zyklen auf ca. 900 mAh·g⁻¹ gesunken ist.^[165] Ren et al. demonstrierten eine LIB (N/P-Verhältnis unbekannt) auf Basis einer Si/Graphen-Anode und einer NMC-Kathode, wobei die absolute Zellkapazität von ca. 2 mAh nach 100 Zyklen auf ca. 1 mAh gesunken ist. Die Effizienz betrug im ersten Zyklus 78 % und in den weiteren Zyklen 99,3 %.^[166] Eom et al. kombinierten eine Anode auf Basis eines kommerziell verfügbaren Si/Graphen-Komposits mit einer Kathode auf Basis von Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid (NCA) (N/P = 1,22), wobei eine Kapazität von ca. 130 mAh·g⁻¹ (bezogen auf die Masse NCA in der Kathode) erreicht wurde, die nach 50 Zyklen auf ca. 100 mAh·g⁻¹ gesunken ist. Die Effizienz betrug im ersten Zyklus 70,0 % und in den weiteren Zyklen 98,5 %.^[167] Kim et al. haben einen Siliciumdünnsfilm mit einer LFP-Kathode kombiniert (N/P = 0,5), wobei eine Kapazität von ca. 140 mAh·g⁻¹ (bezogen auf die Masse LFP in der Kathode) erreicht wurde, die nach 100 Zyklen auf ca. 110 mAh·g⁻¹ gesunken ist.^[168]

3. Motivation

Die zum jetzigen Zeitpunkt publizierten Forschungsergebnisse demonstrieren zwar die generelle Realisierbarkeit von Siliciumelektroden in LIB, die allerdings eine noch nicht ausreichende elektrochemische Leistungsfähigkeit für eine kommerzielle Verwendung aufweisen. Die im Kapitel 2.3.4 aufgeführten Beispiele fokussieren größtenteils den Einsatz aufwendig hergestellter und modifizierter Forschungsmaterialien, die zudem im Fall bei nasschemischer Verfahrensweise vornehmlich mit nicht-wässrigen Lösungsmittel-Bindersystemen zu Elektroden verarbeitet wurden. Für einen kommerziellen Einsatz von Siliciumelektroden in LIB ist hingegen die Verwendung kommerziell relevanter Materialien zur Elektrodenherstellung auf Basis wässriger Lösungsmittel-Bindersysteme erforderlich. Des Weiteren ist eine Steigerung der Zyklenstabilität und der Effizienz dieser innovativen LIB notwendig, um eine reale Konkurrenz durch eine nachweislich höhere Energiedichte gegenüber aktuell kommerziell verfügbaren LIB darzustellen.

Das Hauptziel dieser Arbeit besteht deshalb darin auf Grundlage der konventionellen nasschemischen Verfahrensweise und eines vornehmlich wässrigen Lösungsmittel-Bindersystems eine Siliciumanode zu entwickeln, die in eine Vollzelle implementiert wird. Als Aktivmaterialien werden für die Elektrodenentwicklung sowohl kommerziell relevante, im Labormaßstab synthetisierte als auch kommerziell verfügbare, großtechnisch synthetisierte Silicium-basierte Materialien verwendet und vorgestellt. Es wird abschließend erstmalig unter vergleichbaren Rahmenbedingungen gezeigt, dass die entwickelte Vollzelle eine höhere Energiedichte und im Ansatz konkurrenzfähige Zyklenbeständigkeit im Vergleich zu einer Vollzelle mit Graphitanode aufweist.

Zunächst wird am Beispiel verschiedener Siliciumelektroden der Einfluss der Elektrodenstruktur durch die Elektrodenzusammensetzung, die Art des Binderpolymers, die Modifikation der SEI, die elektrochemischen Rahmenbedingungen und die Modifikation des Aktivmaterials auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektroden untersucht, um den Zusammenhang zwischen diesen Parameter zu verstehen. Im Vergleich zur aktuellen Literatur werden die einzelnen Parameter nicht isoliert betrachtet, sondern auf Grundlage vergleichbarer Rahmenbedingungen in ihrer Gesamtheit beurteilt und diskutiert. Es ist beispielsweise einschlägig bekannt, dass durch die Verwendung von Na-CMC oder PAA als Binderpolymer im Vergleich zum konventionellen PVDF eine signifikante

Verbesserung der elektrochemischen Leistungsfähigkeit einer Siliciumelektrode aufgrund der mechanischen Eigenschaften dieser Binderpolymere erzielt werden kann.^[123, 127] Diese beispielhaft aufgeführten Literaturstellen unterscheiden sich jedoch signifikant in den wissenschaftlichen Untersuchungen hinsichtlich des eingesetzten Materials, der Elektrodenzusammensetzung, des verwendeten Elektrolyten und der elektrochemischen Rahmenbedingungen, wie Potentialbereich und C-Rate. Demzufolge können die daraus abgeleiteten Erkenntnisse bei Beurteilung des Parameters „Binderpolymer“ in diesem Fall nur unzureichend miteinander verglichen werden. In dieser Arbeit haben deshalb die vorgestellten Ergebnisse und Beurteilung einzelner Parameter den Ursprung vergleichbarer Bedingungen. Solche übergreifenden Erkenntnisse sind bisher wissenschaftlich nicht publiziert.

In einem weiteren Teil der Arbeit wird am Beispiel einer ausgewählten Siliciumelektrode eine umfassende Degradationsanalyse vorgestellt. In verschiedenen Publikationen wurde vornehmlich die Untersuchung des Degradationsverhaltens einzelner Siliciumpartikel oder Silicium-Nanodrähte (In situ XRD, in situ TEM, Raman- oder IR-Spektroskopie, XPS) behandelt.^[98, 97, 102, 135] Zusätzlich wurde mit Hilfe von Computersimulationen der Funktionsmechanismus und die Auswirkung der Lithiierung in einer Silicium-Elementarzelle erforscht.^[169] Bisher wurde jedoch nicht ausgiebig die Auswirkung der Degradation einer kommerziell relevanten Siliciumelektrode in Bezug auf die gesamte Elektrodenstruktur untersucht.^[170] Für diesen Aspekt kommen in dieser Arbeit neben elektrochemischen Messmethoden verschiedene physikalische Messmethoden zum Einsatz, die erstmalig umfassenden Aufschluss über das Degradationsverhalten der Siliciumelektrode hinsichtlich der gesamten Elektrodenstruktur geben.

4. Experimenteller Teil

4.1 Elektrodenpräparation

4.1.1 Verwendete Materialien

Als Stromabnehmer für die Elektroden werden kommerziell verfügbare Metallfolien verwendet. Für die Anode dient eine 15 μm dicke Kupferfolie der Carl Schlenk AG und für die Kathode wird eine 30 μm dicke Aluminiumfolie der Firma Alujet Universal eingesetzt. Die Folien werden vor der Verwendung keiner speziellen Vorbehandlung unterzogen, sondern lediglich mit Ethanol gereinigt.

Die eingesetzten Lösungsmittel für die hergestellten Elektrodendispersionen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Lösungsmittel für die hergestellten Elektrodendispersionen (σ = elektrische Leitfähigkeit).

Lösungsmittel	Spezifikation	Hersteller
Wasser	Reinstwasser ($\sigma = 0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	-
Ethanol	AnalaR NORMAPUR® (zur Analyse)	VWR BDH Prolabo®
NMP	Acro Seal®, Extra dry (Wassergehalt < 50 ppm)	Acros Organics

Die verwendeten Bindermaterialien für die hergestellten Elektroden sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Bindermaterialien für die hergestellten Elektroden (m-% = Massenanteil, M = molare Masse).

Binderpolymer	Spezifikation	Hersteller
PVDF	Solef® 1013	Solvay Solexis
PI	U-Varnish-A, (18 m-% gelöst in NMP)	UBE Industries, LTD
Na-CMC	M = 250.000 g·mol ⁻¹	Sigma-Aldrich®
PAA	M = 240.000 g·mol ⁻¹ , (25 m-% gelöst in Wasser)	Alfa Aesar®
Na-Alginat	M = 80.000 g·mol ⁻¹ , (niedrige Viskosität)	Alfa Aesar®

Die verwendeten Leitfähigkeitsadditive für die hergestellten Elektroden sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tabelle 4.3: Leitfähigkeitsadditive für die hergestellten Elektroden.

Name (Abkürzung)	Spezifikation	Spezifische Oberfläche (BET)	Durchschnittliche Primärpartikelform und Abmessung	Hersteller
Ruß (CB)	C-ENERGY™ Super C65	62 m ² ·g ⁻¹	sphärisch, Durchmesser: 40 nm	Timcal
Graphit (CG)	C-ENERGY™ SFG 6L	17 m ² ·g ⁻¹	plättchenförmig, Durchmesser: 5 µm	Timcal

Die verwendeten Aktivmaterialien für die hergestellten Elektroden sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Aktivmaterialien für die hergestellten Elektroden.

Name (Abkürzung)	Spezifikation	Spezifische Oberfläche (BET)	Durchschnittliche Primärpartikelform und Abmessung	Hersteller
Graphit	MAGD	$4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	plättchenförmig, Durchmesser: $20 \text{ }\mu\text{m}$	Hitachi
Silicium	V1p	$18 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	sphärisch, Durchmesser: $0,1 \text{ }\mu\text{m}$	AG Wiggers Universität Duisburg-Essen
Si/C-Komposit (XG-Si/C)	SiG TM AN-S-101	$80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	quasi-sphärisch, Durchmesser: $0,8 \text{ }\mu\text{m}$	XG Sciences
Si/C-Komposit (Pyro-Si/C_A,B,C)	Si-Partikel eingebettet in poröser C-Matrix	(A) $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (B) $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (C) $94 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	quasi-sphärisch, Durchmesser: $0,3 \text{ }\mu\text{m}$	AG Wiggers Universität Duisburg-Essen
Si/C-Komposit (Si-rGO)	Si-Partikel aufgebracht auf Graphenplättchen	$44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	plättchenförmig, Durchmesser: $2 \text{ }\mu\text{m}$	AG Wiggers Universität Duisburg-Essen
Si/C-Komposit (Si-CNT-rGO)	Si-CNT-Hybride aufgebracht auf Graphenplättchen	$64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	plättchenförmig, Durchmesser: $2 \text{ }\mu\text{m}$	AG Wiggers Universität Duisburg-Essen
LiFePO ₄ (LFP)	Life Power® P2	$15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	nadelförmig, Durchmesser: $0,8 \text{ }\mu\text{m}$	Clariant

Das Si/C-Komposit XG-Si/C der Firma XG Sciences ist ein kommerziell verfügbares Si/C-Komposit. Bei diesem Material sind Silicium-Nanopartikel mit Graphen-Nanoplättchen umgeben und mit diesen verbunden. Das Ausgangsmaterial wird mit einem Sieb der Maschenweite von $20 \text{ }\mu\text{m}$ siebklassiert. Lediglich die Fraktion des Durchgangs mit einer Partikelgröße $< 20 \text{ }\mu\text{m}$ wird für die weitere Verarbeitung zu Elektroden verwendet. Die Si/C-Komposite Pyro-Si/C, Si-rGO und Si-CNT-rGO wurden von der AG Wiggers vom Institut für Verbrennung und Gasdynamik der Universität Duisburg-Essen zur Verfügung gestellt. Diese Materialien werden im Labormaßstab synthetisiert. Als Ausgangsmaterial für die Si/C-Komposite dienen nanoskalierte Siliciumpartikel (vgl. Tabelle 4.4, Spezifikation „V1p“), die über die Gasphasensynthese mit Hilfe eines Heißwandreaktors synthetisiert werden (vgl. Abbildung 4.1a).^[171] Im Folgenden werden die Synthesen der im Labormaßstab synthetisierten Si/C-Komposite kurz erläutert.

Die Synthese für das Si/C-Komposit Pyro-Si/C ist in Anlehnung an die aufgeführte Literaturstelle in drei aufeinanderfolgende Schritte eingeteilt:^[172] (i) Dispergieren der Siliciumpartikel, (ii) Polymerisation und (iii) Pyrolyse. Zunächst werden die Siliciumpartikel in einem Lösungsmittel homogen dispergiert. Die Wahl des eingesetzten Lösungsmittels hat dabei einen Einfluss auf die Höhe der Porosität und die Größe der spezifischen Oberfläche, die schließlich das Syntheseprodukt aufweist.^[173] Durch Variation der Lösungsmittel (A) Acetonitril, (B) Acetonitril:Toluol (70:30 m-%) und (C) Toluol konnten dementsprechend unterschiedliche Werte für die Größe der spezifische Oberfläche der Si/C-Komposite erzielt werden (vgl. Tabelle 4.4). In einem nächsten Schritt wird die Dispersion mit einer Monomer-Lösung, bestehend aus Styrol und Divinylbenzol, gemischt und polymerisiert. Das erhaltene Polymer-Komposit wird anschließend karbonisiert und das Polymer während des Pyrolyseprozesses zu Kohlenstoff umgesetzt. In dem so hergestellten Si/C-Komposit liegen Siliciumpartikel homogen verteilt in einer porösen und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffmatrix vor (vgl. Abbildung 4.1b). In einem letzten Schritt wird das Material durch einen Siebprozess aufbereitet, wobei die Fraktion des Durchgangs mit einer Partikelgröße $< 20 \mu\text{m}$ für die Elektrodenpräparation genutzt wird.

Die Synthese für die Si/C-Komposite Si-CNT-rGO bzw. Si-rGO stellt sich wie folgt dar:^[174] Zunächst wird über entsprechende Oberflächenfunktionalisierungen eine stabile kovalente Bindung zwischen Siliciumpartikeln und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNT) ermöglicht (vgl. Abbildung 4.1c). Im Fall des Si/C Komposits Si-rGO entfällt dieser Schritt. Das Verhältnis der Massenanteile ist auf Si:CNT 90:10 m-% festgelegt. Danach wird Graphenoxid (GO) über eine modifizierte Syntheseroute nach Hummers et al. hergestellt.^[175] Schließlich wird das Graphenoxid zusammen mit den Si-CNT-Hybriden im Massenverhältnis 50:50 m-% dispergiert und reduziert (rGO). Im Laufe dieses Hydrothermalprozesses werden die Si-CNT-Hybride über einen sogenannten Selbstassemblierungsprozess auf der Oberfläche des reduzierten Graphenoxids homogen angeordnet (vgl. Abbildung 4.1d).

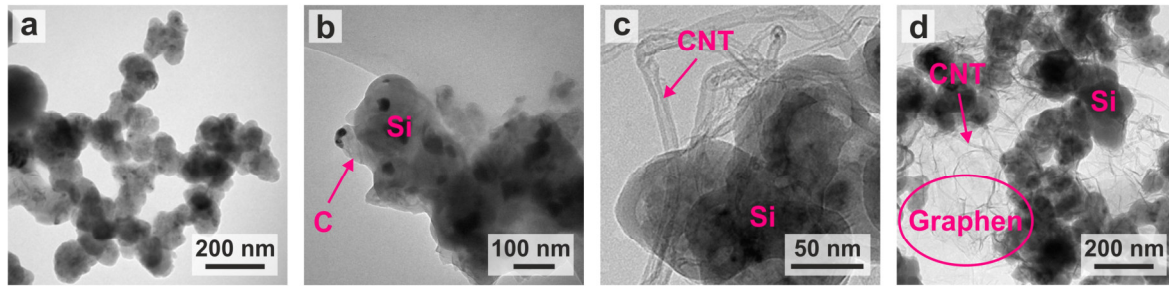


Abbildung 4.1: Aufnahmen eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) von (a) Silicium Vlp, (b) Si/C-Komposit Pyro-Si/C, (c) Si-CNT-Hybride und (d) Si/C-Komposit Si-CNT-rGO aufgenommen von der AG Schulz, Universität Duisburg-Essen.

4.1.2 Dispersion und Beschichtung

Die bei dieser Arbeit durchgeführte Dispersion der Elektrodenmaterialien basiert auf einer Abfolge verschiedener Prozessschritte nach Kim et al. und Lee et al.^[176, 177] In Abbildung 4.2 ist die Elektrodenpräparation schematisch dargestellt.

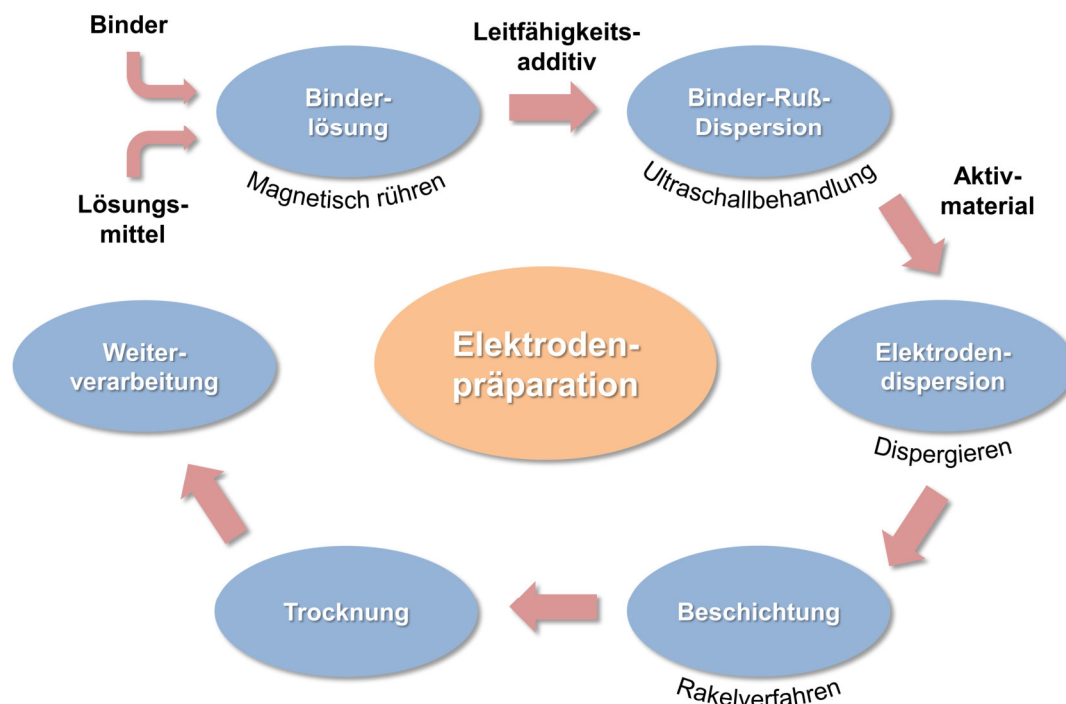


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation.

Zunächst wird dem Lösungsmittel der Binder zugegeben und unter permanentem magnetischem Rühren gelöst. Die Lösungsmittelmasse beträgt zwischen 1 und 5 g. Danach wird der Binderlösung das Leitfähigkeitsadditiv zugegeben. Um eine homogene Verteilung

des Leitfähigkeitsadditivs in der Binderlösung zu realisieren wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisator der Firma Branson (Typ: S-450D) dispergiert. Die Ultraschallbehandlung wird bei einer Leistung von 25 W über eine Dauer von 3 min durchgeführt. Anschließend wird der Dispersion das Aktivmaterial zugegeben und die Komponenten werden mit einem Turbomischer der Firma Kinematica (Typ: Polytron® 10-35 GT) über eine Dauer von 1 h bei einer Drehzahl von 10.000 min^{-1} (Rühraggregat Durchmesser: 12 mm) miteinander vermischt. Im Fall der Silicium-Graphit-Mischelektroden bzw. der Si/C-Komposit-Graphit-Mischelektroden wird nach Zugabe des Siliciums bzw. des Si/C-Komposits zur Binder-Ruß-Dispersion eine zusätzliche Ultraschallbehandlung bei einer Leistung von 25 W über eine Dauer von 3 min durchgeführt. Danach erfolgen die Zugabe des Graphits und die Vermischung der Komponenten mittels Turbomischer, wie zuvor erläutert. Während der gesamten Prozessdauer wird das Probengefäß mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlt.

Die hergestellte Elektrodendispersion wird mit Hilfe einer justierbaren Rakel von der Firma Olbrich know how (Typ: UO-2325) und einem automatischen Filmziehgerät der Firma Sheen Instruments (Typ: 1133N) mit einer Geschwindigkeit von $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ auf die Stromabnehmer appliziert. Die Nassfilmdicke wird dabei in Abhängigkeit des Aktivmaterials und der gewünschten flächenspezifischen Aktivmaterialbeladung zwischen 40 und $200 \mu\text{m}$ definiert. Nach dem Beschichtungsprozess werden die Elektroden bei einer Temperatur von $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 8 h unter Vakuum getrocknet. Mit einem Gerät der Firma LPKF Laser & Electronics AG (Typ: MicroLine 1120 P) werden mittels Laserschneidverfahren die Elektroden kreisrund auf einen gewünschten Probendurchmesser von 12 oder 14 mm zugeschnitten (vgl. Kapitel 4.2.2). Abschließend werden die Elektroden bei einer Temperatur von $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h unter Vakuum getrocknet und unmittelbar danach in eine mit Argon gefüllte Glovebox der Firma MBraun (Typ: UniLab) transferiert und dort gelagert. Im Fall der Silicium-Graphit-Mischelektroden mit PI als Binderpolymer findet die abschließende Trocknung der Elektroden bei einer Temperatur von $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h unter Vakuum statt, um eine Kondensation des Polymers und die Umsetzung zu PI zu ermöglichen.

Die für die Untersuchungsschwerpunkte verwendeten Elektrodenformulierungen werden an entsprechender Stelle im Text aufgeführt.

4.2 Präparation elektrochemischer Zellen

4.2.1 Verwendete Materialien

Die verwendeten Chemikalien für die Präparation elektrochemischer Zellen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: Chemikalien für die Präparation elektrochemischer Zellen (m-% = Massenanteil, M = mol·l⁻¹).

Name	Funktion	Spezifikation	Hersteller
Lithiumfolie	Elektrode	99,9 % trace metal basis, Dicke: 380 µm	Sigma-Aldrich®
LP30	Elektrolyt	Selectilyte™ LP30 1 M LiPF ₆ in EC:DMC (50:50 m-%)	BASF SE
VC	Elektrolytadditiv	99 % Reinheit	Sigma-Aldrich®
FEC	Elektrolytadditiv	99 % Reinheit	Sigma-Aldrich®
Separator	Separator	FS 2190 (PP-Vlies)	Freudenberg

Für die elektrochemischen Analysen von Siliciumelektroden wird als Elektrolyt eine Mischung aus dem Standardelektrolyten LP30 und FEC im Verhältnis von LP30:FEC 95:5 m-% verwendet. Im Fall von Graphit- oder LFP-Elektroden wird dem Standardelektrolyten LP30 VC im Verhältnis von LP30:VC 98:2 m-% hinzugefügt. Für Untersuchungen in Vollzellen wird folgende Zusammensetzung gewählt: LP30:FEC 90:10 m-% bei Einsatz einer Siliciumanode und LP30:VC 98:2 m-% bei Einsatz einer Graphitanode. Abweichungen von diesen Definitionen werden gegebenenfalls im Text kenntlich gemacht.

4.2.2 Aufbau der elektrochemischen Zellen

In Abhängigkeit der Analysemethoden und Untersuchungsschwerpunkte werden verschiedene Zelltypen verwendet, die nachfolgend erläutert werden. Die elektrochemischen Zellen werden in der zuvor erwähnten mit Argon gefüllten Glovebox assembliert.

Sogenannte Swagelok®-T-Zellen in einer Dreielektrodenanordnung werden für elektrochemische Analysen bei der Charakterisierung mittels Zyklovoltammetrie und der galvanostatischen Zyklisierung eingesetzt (vgl. Kapitel 4.3.6 und Kapitel 4.3.7), die in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt sind. Als Zellgehäuse dient ein Rohradapter der Firma Swagelok® in Form eines T-Stückes. Für diesen Zelltyp werden die hergestellten Elektroden – im Folgenden als Arbeitselektrode (AE) bezeichnet – wie zuvor beschrieben auf einen Durchmesser von 12 mm zugeschnitten. Als Gegenelektrode (GE) bzw. Referenzelektrode (RE) dient metallisches Lithium in Form einer kreisrunden, dünnen Folie mit einem Durchmesser von 12 bzw. 8 mm. Zwischen der AE und der GE werden acht mit Elektrolyt getränkte, kreisrunde Separatoren mit einem Durchmesser von 12 mm positioniert, wobei ein Separator in Richtung der RE hin versetzt wird, um den ionischen Kontakt zur RE zu gewährleisten. Senkrecht zu dieser Elektroden-Separator-Einheit werden drei mit Elektrolyt getränkte Separatoren mit einem Durchmesser von 12 mm zwischen der RE und der Elektroden-Separator-Einheit positioniert. Die verwendete Elektrolytmenge für die gesamte Zelle beträgt 250 µl. Um den elektrischen Anschluss an ein Batterietestsystem zu realisieren werden angepasste Edelstahlrundstäbe verwendet. Eine Feder wird zudem eingesetzt, um einen gleichmäßigen Anpressdruck in der Elektroden-Separator-Einheit zu gewährleisten. Zur elektrischen Isolation der elektrisch leitenden Zellkomponenten von dem Zellgehäuse wird ein Schlauch aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) verwendet. Das Zellgehäuse wird schließlich mit Hilfe von Dichtringen aus Messing und einem definierten Drehmoment gasdicht verschlossen.

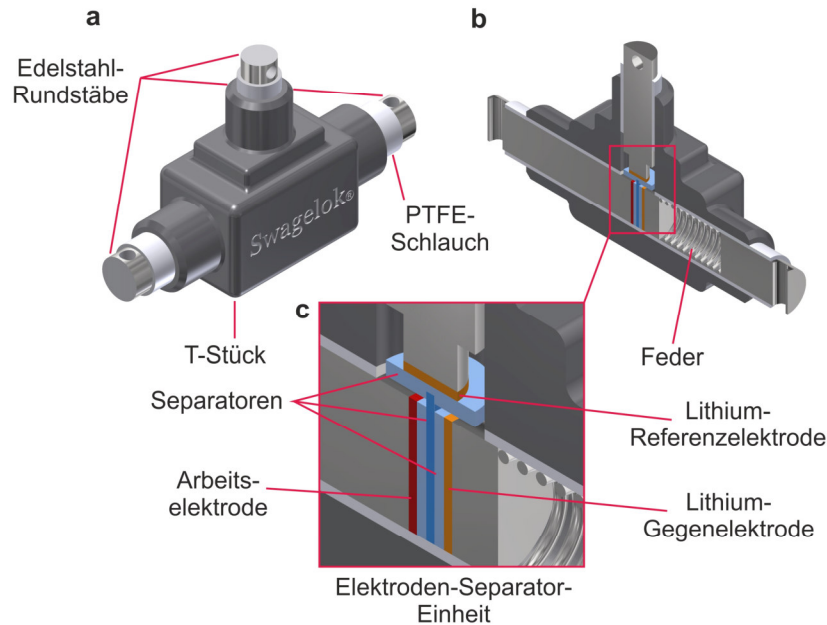


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Swagelok®-T-Zelle: (a) Außenansicht, (b) Querschnitt und (c) vergrößerte Darstellung der Elektroden-Separator-Einheit.

Für Analysen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (vgl. Kapitel 4.3.8) in einer Dreielektrodenanordnung sind die zuvor beschriebenen Swagelok®-T-Zellen nicht geeignet. Die in dieser Zelle bedingte geometrische Anordnung der Elektroden führt während der Messung zu signifikanten Messfehlern und Messartefakten, wie von Klink et al. gezeigt wurde.^[178] Auf dieser Untersuchungsgrundlage wurden für Analysen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie eigene, sogenannte Koaxial-Zellen für eine Dreielektrodenanordnung entwickelt, die schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Als Zellgehäuse dienen zwei aufeinander angepasste Zylinder aus PP. Für diesen Zelltyp wird die AE auf einen äußeren Durchmesser von 14 mm zugeschnitten. In einer koaxialen Anordnung dazu wird die AE zusätzlich kreisrund mit einem inneren Durchmesser von 2 mm ausgeschnitten. In dieser Öffnung wird die RE, bestehend aus einem Hohlkörper in Form eines Kegelstumpfes aus Polyetheretherketon (PEEK) koaxial positioniert. Als RE dient metallisches Lithium, das mit Hilfe einer Schraube durch eine im Durchmesser 1 mm große Öffnung aus der Deckfläche des Kegelstumpfes 1 mm weit herausgedrückt wird. Als GE dient analog zur Swagelok®-T-Zelle metallisches Lithium in Form einer dünnen Folie mit einem Durchmesser von 14 mm. Zwischen der AE-RE und der GE werden sechs mit Elektrolyt getränkte Separatoren mit einem Durchmesser von 14 mm positioniert. Die verwendete Elektrolytmenge für die gesamte Zelle beträgt 180 µl.

Um den elektrischen Anschluss an ein Batterietestsystem zu realisieren werden vergoldete Kontaktstifte verwendet, die in dem Zellgehäuse eingelassen sind. Eine Feder wird analog eingesetzt, um einen gleichmäßigen Anpressdruck in der Elektroden-Separator-Einheit zu gewährleisten. Die beiden Teile des Zellgehäuses werden schließlich mit Hilfe von Dichtringen aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und einer Rohrschelle gasdicht verschlossen.

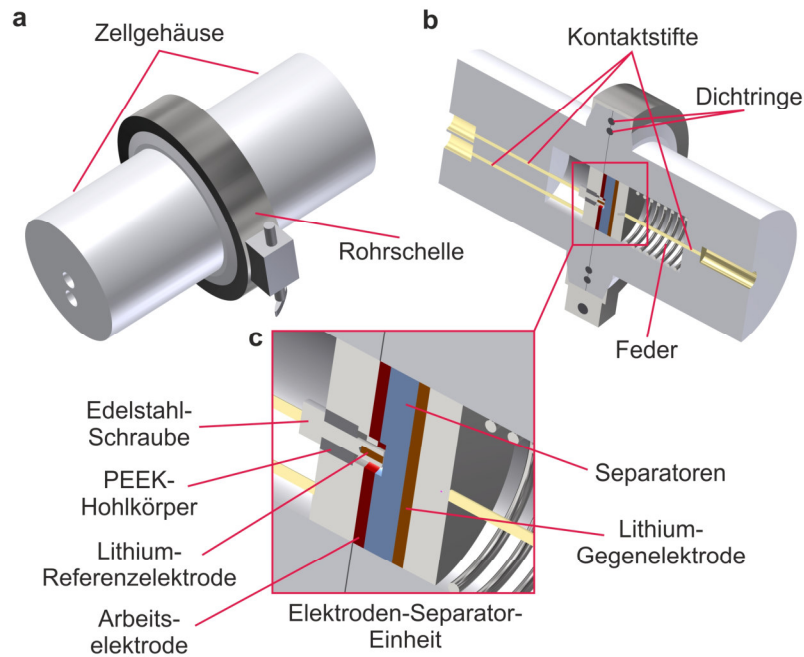


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Koaxial-Zelle: (a) Außenansicht, (b) Querschnitt und (c) vergrößerte Darstellung der Elektroden-Separator-Einheit.

Zur galvanostatischen Zyklisierung von Vollzellen in einer Zweielektrodenanordnung werden kommerziell verfügbare Knopfzellen vom Typ CR2025 verwendet (vgl. Abbildung 2.5c). Für diesen Zelltyp werden Anode bzw. Kathode auf einen Durchmesser von 14 mm bzw. 12 mm zugeschnitten. Zwischen den Elektroden wird ein mit Elektrolyt getränkter Separator mit einem Durchmesser von 16 mm positioniert. Die verwendete Elektrolytmenge für die gesamte Zelle beträgt 90 μl . Die Zellkomponenten werden zusammengeführt und mit Hilfe einer Crimpmaschine der Firma MTI Corporation (Typ: MSK 160D2) gasdicht verschlossen.

4.3 Analytische Messmethoden

4.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Aktivmaterialien

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der im Labormaßstab synthetisierten Aktivmaterialien wird das Stickstoffadsorptions-Verfahren angewendet. Diese Messmethode beruht auf der physikalischen Adsorption (Physisorption), das heißt der Bindung eines Adsorbats (in diesem Fall Stickstoff) über van-der-Waals-Kräfte an einer Feststoffoberfläche (Adsorbens). Die Adsorption von Gasen an einer Feststoffoberfläche wird durch eine Adsorptionsisotherme charakterisiert, die die Abhängigkeit der adsorbierten Gasmenge n vom Gasdruck p darstellt. Während der Messung wird eine definierte Gasmenge in eine Messzelle geleitet, die das Probenmaterial bei einer konstanten Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur des Gases enthält. Wird das Gas an der Probenoberfläche adsorbiert ändert sich der Gasdruck in der Messzelle, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Die adsorbierte Gasmenge bei diesem gemessenen Sättigungsdampfdruck ist demzufolge die Differenz aus der eingebrachten Gasmenge und der erforderlichen Gasmenge um das Volumen der Materialporen zu füllen. Einen Rückschluss auf die spezifische Oberfläche des Probenmaterials gibt genau die Gasmenge n_m , die die Feststoffoberfläche mit einer Monoschicht aus Gasmolekülen bedeckt (Monoschichtkapazität). Allerdings tritt häufig der Fall ein, dass bei weiterer Druckerhöhung eine Adsorption in mehreren Schichten übereinander stattfindet. Dabei dient die anfängliche Deckschicht als Substrat für eine weitere Adsorption, wodurch die Isotherme nicht einem Sättigungswert zustrebt, sondern immer weiter ansteigt. Für die Interpretation der Isotherme einer Mehrschichtenadsorption wird deshalb die sogenannte BET-Isotherme nach Brunauer, Emmett und Teller abgeleitet.^[179] Dieses Modell setzt die idealisierten Annahmen voraus, dass die Feststoffoberfläche vollständig homogen ist und auf dieser die Gasmoleküle ohne gegenseitige Wechselwirkungen mit einer konstanten Adsorptionsenergie adsorbiert werden. Die BET-Isotherme kann in einem Bereich von $0,05 < p_r < 0,3$ durch die folgende Geradengleichung dargestellt werden.^[180]

$$\frac{p_r}{n(1-p_r)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot p_r \quad (4.1)$$

Dabei ist p_r das relative Druckverhältnis aus dem gemessenen Druck p in der Messzelle zu dem Sättigungsdampfdruck p^0 des Messgases bei Messtemperatur, n die adsorbierte Gasmenge, n_m die Monoschichtkapazität und C eine Konstante, die den Einfluss der Adsorptionsenergie während der Adsorption beschreibt. Aus dem Ordinatenabschnitt $1/(n_m C)$ und der Steigung $(C-1)/(n_m C)$ der BET-Geraden können die Konstante C sowie die Monoschichtkapazität n_m berechnet werden. Bei Annahme des Platzbedarfs eines adsorbierten Stickstoffmoleküls auf der Feststoffoberfläche von $f_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ berechnet sich die spezifische Oberfläche S eines Feststoffes der Masse m mit der Avogadro-Konstanten N_A folglich zu:

$$S = \frac{n_m \cdot f_{N_2} \cdot N_A}{m} \quad (4.2)$$

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Aktivmaterialien wird ein Messgerät der Firma Quantachrome Instruments (Typ: Autosorb-1) eingesetzt. Während der Messung wird eine konstante Temperatur von $-196,15 \text{ °C}$ in der Messzelle durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff sichergestellt. In einem Bereich von $0,05 < p_r < 0,3$ werden sieben Messpunkte generiert, die zur Auswertung und Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Materialien dienen.

4.3.2 Bestimmung des Si- und C-Massenanteils in Si/C-Kompositen

Zur Berechnung der theoretischen Kapazität der hergestellten Si/C-Komposit-Elektroden muss der Si- und C-Massenanteil der Aktivmaterialien ermittelt werden. Dazu wurde auf Grundlage der Untersuchung mittels thermogravimetrischer Analyse eine modifizierte Messmethode entwickelt. Die thermogravimetrische Analyse gibt Aufschluss über die Änderung physikalischer oder chemischer Eigenschaften eines Materials, wie beispielsweise Adsorptions-, Desorptions-, Oxidations-, Reduktions- oder Zersetzungsmechanismen, in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit durch Messung des Gewichtes.^[181] In Abbildung 4.5 ist die Abhängigkeit der Massenänderung bei Erhöhung der Temperatur bei der thermischen Oxidation von Ruß bzw. Silicium dargestellt. Für diese Messung wird ein Messgerät der Firma Netzsch (Typ: STA 449F1 Jupiter) eingesetzt, wobei die Probenmaterialien unter Zufuhr von technischer Luft mit einem Volumenstrom von $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ mit einer konstanten Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf eine Temperatur von 1100 °C aufgeheizt werden. Diese Temperatur wird dann für weitere 12 h gehalten.

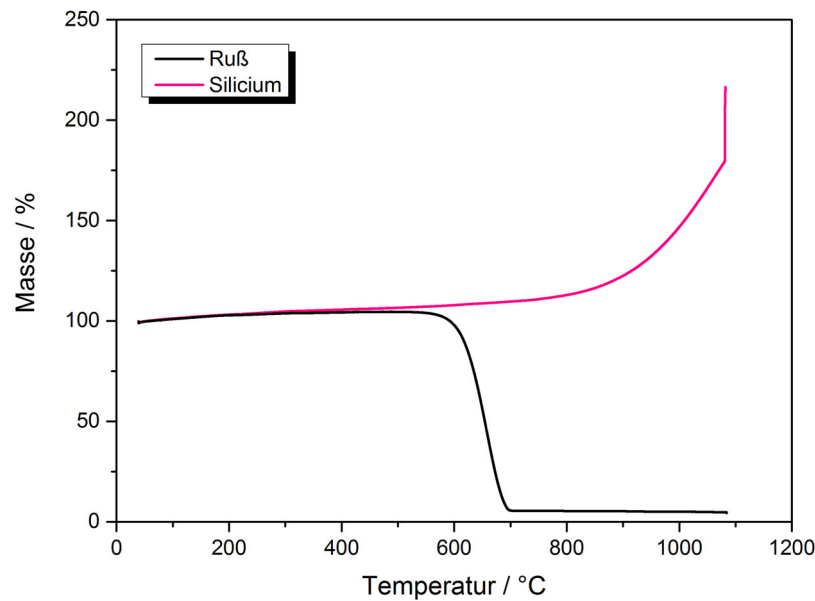


Abbildung 4.5: Darstellung der Massenänderung bei der thermischen Oxidation von Ruß bzw. Silicium in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Anlehnung an die Arbeiten von Schlögl bzw. Karube et al. wird vorausgesetzt, dass während der thermischen Oxidation von Kohlenstoff in Form von Ruß bzw. Silicium, die Proben vollständig zu CO_2 bzw. SiO_2 umgesetzt werden.^[182, 183] Aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 4.5 ist ersichtlich, dass die Oxidation von Ruß bei einer Temperatur von 530 °C beginnt, die sich in einer Massenabnahme bemerkbar macht; demgegenüber beginnt die Oxidation von Silicium ab einer Temperatur von 200 °C bevor die Oxidation von Ruß einsetzt bzw. abgeschlossen ist. Zudem bewirkt die Oxidation von Silicium eine Massenzunahme. Im Fall der Analyse eines Si/C-Komposits würden einerseits dieser Zusammenhang und andererseits die Tatsache des Vorhandenseins eines natürlichen Oxidanteils durch das Silicium im ursprünglichen Materialzustand zu Fehlinterpretationen führen. Aus diesem Grund wird zur Bestimmung des Si- und C-Massenanteils in den im Labormaßstab synthetisierten Si/C-Kompositen eine modifizierte Messmethode verwendet. Bei dieser Methode werden jeweils die Massen von Materialproben im Ausgangszustand m_A vor und die Massen des Endzustandes m_E nach einer Wärmebehandlung ermittelt. Aus jeweils drei gleichwertigen Proben wird der Mittelwert der Gewichtsänderungen für weitere Berechnungen gebildet. Die Proben werden in einem Muffelofen der Firma Nabertherm (Typ: L1/12/R6) unter Zufuhr von technischer Luft mit einem Volumenstrom

von $25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ mit einer konstanten Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf eine Temperatur von $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 48 h gehalten.

Zunächst wird der Massenanteil von SiO_2 in Silicium ermittelt, das zur Synthese für das Si/C-Komposit verwendet wird. Unter der Annahme, dass das Silicium im Ausgangszustand ausschließlich Silicium und SiO_2 enthält und bei der thermischen Oxidation innerhalb von 48 h vollständig zu SiO_2 umgesetzt wird, kann aus den folgenden mathematischen Zusammenhängen die Masse von SiO_2 $m_{\text{SiO}_2,\text{A}}$ von Silicium im Ausgangszustand berechnet werden:

$$m_{\text{A}} = m_{\text{Si}} + m_{\text{SiO}_2,\text{A}} \quad (4.3)$$

$$m_{\text{E}} = m_{\text{SiO}_2,\text{A}} + m_{\text{SiO}_2,\text{E}} \quad (4.4)$$

$$m_{\text{SiO}_2,\text{E}} = m_{\text{Si}} \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Si}}} \quad (4.5)$$

Dabei bezeichnet m_{A} bzw. m_{E} die ermittelte Probemasse im Ausgangs- bzw. Endzustand, m_{Si} die Masse der reinen Komponente Silicium in der Probe, $m_{\text{SiO}_2,\text{A}}$ bzw. $m_{\text{SiO}_2,\text{E}}$ die Masse SiO_2 im Ausgangs- bzw. Endzustand in der Probe und M_{Si} bzw. M_{SiO_2} die molare Masse von Silicium bzw. SiO_2 . Der Massenanteil von SiO_2 in dem für diese Arbeit verwendete Silicium wurde demnach zu $w_{\text{SiO}_2,\text{A}} = 8,7 \text{ } \%$ bestimmt.

Danach kann analog zu den oben aufgeführten Ausführungen bei einer weiteren Durchführung der Messung mit einem Si/C-Komposit der Si- bzw. C-Massenanteil in der Probe durch die folgenden Gleichungen ermittelt werden:

$$m_{\text{A}} = m_{\text{Si}} + m_{\text{SiO}_2,\text{A}} + m_{\text{C}} \quad (4.6)$$

$$m_{\text{E}} = m_{\text{SiO}_2,\text{A}} + m_{\text{SiO}_2,\text{E}} \quad (4.7)$$

$$m_{\text{SiO}_2,\text{A}} = m_{\text{Si}} \cdot \frac{w_{\text{SiO}_2,\text{A}}}{w_{\text{Si},\text{A}}} \quad (4.8)$$

Analog zur oben aufgeführten Berechnung bezeichnet hier zusätzlich $w_{\text{Si},\text{A}}$ bzw. $w_{\text{SiO}_2,\text{A}}$ den Massenanteil Silicium bzw. SiO_2 im Ausgangszustand der Probe, dessen Wert zuvor ermittelt wurde. Die Verwendung der zuvor ermittelten Werte für diese Berechnung setzt

die Annahme voraus, dass der SiO₂-Anteil des Siliciums während der Synthese zu einem Si/C-Komposit nicht verändert wird. Zudem wird angenommen, dass sich der im Si/C-Komposit enthaltene Kohlenstoff vollständig zu CO₂ umsetzt. Die durch diese Messmethode bestimmten Si- und C-Massenanteile der Si/C-Komposite sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Zur Berechnung der theoretischen Kapazitäten werden unter Einbeziehung der Gleichung 2.16 ein Wert für Kohlenstoff von 372 mAh·g⁻¹ und ein Wert für Silicium von 3579 mAh·g⁻¹ zugrundegelegt. Die Werte von dem Si/C-Komposit XG-Si/C basieren auf den Angaben des Herstellers.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der Si- und C-Massenanteile sowie der damit berechneten theoretischen Kapazitäten der verwendeten Si/C-Komposite.

Name (Abkürzung)		Massenanteil Silicium	Massenanteil Kohlenstoff	Theoretische Kapazität
Si/C-Komposit (XG-Si/C)		67 %	16 %	2458 mAh·g ⁻¹
Si/C-Komposit (Pyro-Si/C_A,B,C)	A	64 %	36 %	2425 mAh·g ⁻¹
	B	66 %	34 %	2489 mAh·g ⁻¹
	C	65 %	35 %	2457 mAh·g ⁻¹
Si/C-Komposit (Si-rGO)		53 %	47 %	2072 mAh·g ⁻¹
Si/C-Komposit (Si-CNT-rGO)		45 %	55 %	1815 mAh·g ⁻¹

4.3.3 Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie

Um eine detaillierte Darstellung der Elektrodenmorphologie zu erhalten, werden die hergestellten Elektroden sowohl vor als auch nach elektrochemischen Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) charakterisiert. Bei diesem Mikroskop werden Elektronen aus einer Glühkathode emittiert, die fokussiert in einem elektrischen Feld auf eine Probenoberfläche beschleunigt werden. Die Elektronen werden dabei so abgelenkt, dass die Probenoberfläche innerhalb einer x-y-Ebene in einem zeilenförmigen Raster sukzessive abgefahren wird. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probenoberfläche

können verschiedene Wechselwirkungen auftreten deren Detektion Informationen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche geben.

Infolge des Auftreffens der Elektronen auf die Probenoberfläche können Elektronen aus einem schwach gebundenen Zustand aus dem Probenmaterial herausgelöst werden. Diese sogenannten Sekundärelektronen stammen von der direkten Probenoberfläche und liefern deshalb detaillierte Informationen zur Oberflächentopographie der Probe.

Durch Detektion von Elektronen, die direkt von der Probenoberfläche reflektiert werden, können Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche erhalten werden, da die Energie (Intensität) mit der die Elektronen zurückgestreut werden proportional zur Ordnungszahl eines chemischen Elements ist.

Elektronen mit ausreichender kinetischer Energie sind zudem dazu in der Lage atomkernnahe Elektronen aus den Atomorbitalen des Probenmaterials herauszulösen, wodurch Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen emittiert werden können, die detaillierte Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche geben.

Für diese Arbeit ist ausschließlich die Detektion von Sekundärelektronen interessant. Die zu untersuchenden Proben werden zunächst mittels Gasphasenabscheidung mit einem Gerät der Firma Balzers Union (Typ: SCD 040) mit einer dünnen Schicht aus Gold beschichtet, um die elektrische Leitfähigkeit der Probenoberfläche zu erhöhen. Danach werden die Proben mit einem REM der Firma Philips (Typ: XL20) untersucht.

Bei ausreichend hoher Beschleunigung der Elektronen und entsprechend dünner Probendicke durchdringen Elektronen bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) das Probenmaterial und geben aufgrund der Änderung ihrer Bewegungsrichtung (Streuung, Beugung) Aufschluss über die Kristallstruktur durch Abbildung der Probe mit einer im Gegensatz zum REM ca. 4-fach höheren Auflösung. Die Untersuchung von Materialproben mittels TEM wurde von der Arbeitsgruppe Schulz der Universität Duisburg-Essen mit verschiedenen Geräten durchgeführt.

4.3.4 Konfokalmikroskopie

Zusätzlich zur Untersuchung mit dem REM werden die hergestellten Elektroden sowohl vor als auch nach elektrochemischen Untersuchungen mit einem Konfokalmikroskop der Firma Nanofocus (Typ: μ surf custom) analysiert. Die prinzipielle Funktionsweise eines Konfokalmikroskops ist in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt.

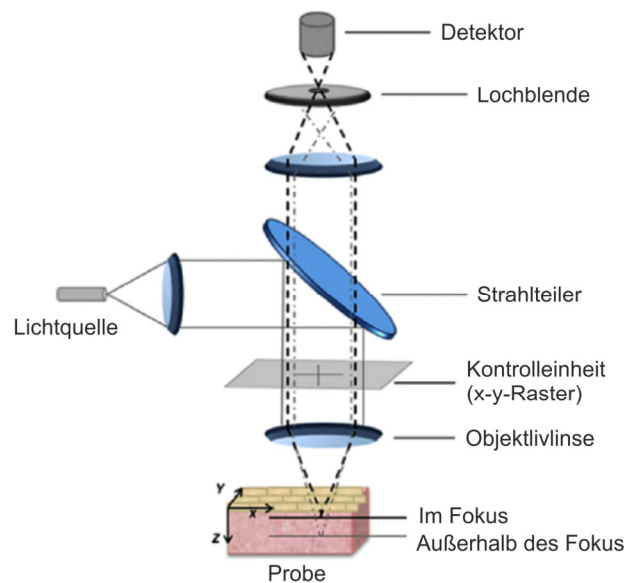


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der prinzipiellen Funktionsweise eines Konfokalmikroskops.^[184]

Das Licht aus einer Lichtquelle wird zunächst mit einer Objektivlinse punktförmig ausgerichtet und über einen Strahlteiler und einer weiteren Objektivlinse auf eine Probenoberfläche fokussiert. Das von der Probe zurückgestreute Licht wird anschließend über den Strahlteiler, einer weiteren Objektivlinse und einer Lochblende auf einen Detektor geleitet. Die beiden Strahlengänge der Beleuchtung und der Beobachtung besitzen dabei einen gemeinsamen Brennpunkt und sind somit konfokal. Mit Hilfe der Lochblende wird das Streulicht außerhalb der Fokusebene der Probe ausgeblendet. Zudem kann durch das rasterförmige Erfassen der Oberfläche in Richtung der x-y- und z-Achse diese – im Gegensatz zum REM – vollständig dreidimensional dargestellt werden.

Zur quantitativen Charakterisierung der Oberflächentopographie der hergestellten Elektroden werden der arithmetische Mittenrauwert R_a und die maximale Rautiefe R_t ermittelt, die das arithmetische Mittel der jeweiligen Rauwerte des Oberflächenprofils

innerhalb einer Fläche von $160 \mu\text{m}^2$ in der mittleren Nord-Süd- und Ost-West-Richtung wiedergeben. Die Rauwerte R_a und R_t sind anschaulich in Abbildung 4.7 dargestellt und berechnen sich wie folgt zu:^[185]

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} |z(x)| \cdot dx \quad (4.9)$$

$$R_t = |z_{u,\max} - z_{o,\max}| \quad (4.10)$$

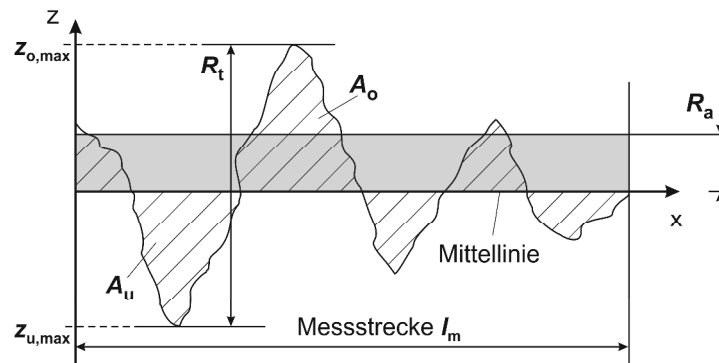


Abbildung 4.7: Veranschaulichung des arithmetischen Mittenrauwertes R_a und der maximalen Rautiefe R_t ; Grafik modifiziert von^[185].

Die Mittellinie teilt das Oberflächenprofil so, dass die Summe der elektrodenerfüllten Flächen A_o über ihr und die Summe der elektrodenfreien Flächen A_u unter ihr, gleich sind. Der arithmetische Mittenrauwert R_a ist der arithmetische Mittelwert der absoluten Beträge der Abweichungen in Richtung der z-Achse des Oberflächenprofils von der Mittellinie innerhalb der Messstrecke l_m in Richtung der x-Achse. Die maximale Rautiefe R_t ist der Betrag der Differenz aus der maximalen Abweichung in Richtung der z-Achse des Oberflächenprofils unterhalb ($z_{u,\max}$) und oberhalb ($z_{o,\max}$) der Mittellinie.

4.3.5 Bestimmung der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtungen

Zur Untersuchung der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtungen der hergestellten Elektroden sowohl vor als auch nach elektrochemischen Untersuchungen wird ein Abziehtest mit einer Universalprüfmaschine der Firma Instron® GmbH (Typ: Instron 5565) durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt schematisch die Versuchsanordnung.

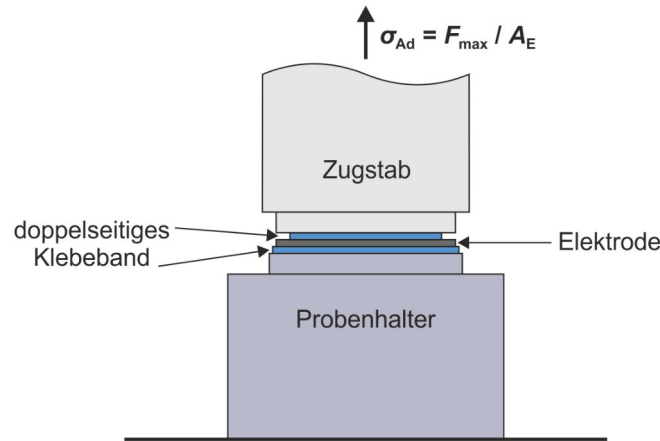


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Elektrodenbeschichtungen.

Die zu untersuchenden Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm werden mit Hilfe eines doppelseitigen Klebebandes an der Elektroden-Ober- bzw. Unterseite zwischen einem Probenhalter und einem Zugstab fixiert. Zunächst wird der Zugstab mit einer Kraft von 100 N für eine Dauer von 1 min axial gegen den Probenhalter gedrückt, um eine definierte Haftung des Klebebandes an der Elektrode zu erzielen. Unmittelbar danach wird der Zugstab mit einer Geschwindigkeit von $6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ entgegen der Richtung des Probenhalters weggezogen und die dafür notwendige Kraft F in Abhängigkeit der Zuglänge l gemessen. Die gemessene maximale Kraft F_{max} unmittelbar vor dem Ablösen der Elektrodenbeschichtung bezogen auf die abgezogene Elektrodenfläche A_E beschreibt die Haftfestigkeit σ_{Ad} der Elektrodenbeschichtung:

$$\sigma_{Ad} = \frac{F_{\text{max}}}{A_E} \quad (4.11)$$

Aus jeweils drei Einzelmessungen gleichwertiger Elektroden wird schließlich der arithmetische Mittelwert der Haftfestigkeit σ_{Ad} gebildet. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Haftfestigkeitsmessungen konnte kein vollständiger Abriss der Elektrodenbeschichtung von dem Stromabnehmer, sondern ausschließlich ein Abriss der Elektrodenbeschichtung innerhalb der Elektrodenstruktur beobachtet werden. Das bedeutet, dass die Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung an den Stromabnehmer größer ist, als die interpartikuläre Haftfestigkeit innerhalb der Elektrodenstruktur. Somit wird in dieser Arbeit die interpartikuläre Haftfestigkeit beurteilt, die zudem einen direkten Rückschluss auf die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur zulässt.

4.3.6 Zykvoltammetrie

Wie in Abbildung 2.4 anschaulich dargestellt ist, führt das Anlegen eines Stroms zwischen der AE und der GE zu einer Abweichung des messbaren Zellpotentials E_{KL} aufgrund von Überspannungsverlusten an den beiden Elektroden. Für exakte elektrochemische Analysen, wie beispielsweise der Zykvoltammetrie, wird deshalb die Messung in einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt.^[186] Dabei wird die RE hochohmig an das Analysegerät angeschlossen, wodurch das Potential E der AE gegenüber der RE annähernd im elektrochemischen Gleichgewicht und somit ohne den Einfluss der Potentialverschiebung durch die GE gemessen werden kann. Es wird lediglich der Strom I zwischen der AE und der GE gemessen.

Die Zykvoltammetrie ist eine elektrochemische Analysemethode zur Untersuchung von Elektrodenprozessen hinsichtlich der Kinetik und Thermodynamik während elektrochemischen Reaktionen sowie damit verbundenen Nebenreaktionen. Dabei wird an eine elektrochemische Zelle ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit v innerhalb eines definierten Potentialbereichs angelegt und der resultierende Strom I gemessen. Ein positiver Strom wird einer Oxidation und ein negativer Strom einer Reduktion zugeordnet, wodurch die Elektrodenprozesse entsprechend bewertet werden können.^[187] In Bezug auf die Elektroden in LIB wird ein Strom I bei einem entsprechenden Potential E vornehmlich einer Lithiierung oder Delithiierung sowie Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten zugeordnet. Die Form des Stromsignals beschreibt dabei gleichzeitig die Kinetik der jeweiligen elektrochemischen Reaktion. Durch die Integration des Stroms I nach der Zeit t kann zudem eine Aussage hinsichtlich der Reversibilität der elektrochemischen Reaktionen getroffen werden. Die dabei ausgetauschte Ladungsmenge Q ergibt sich innerhalb eines signifikanten Zeitabschnitts zwischen t_1 und t_2 wie folgt zu:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I \cdot dt \quad (4.12)$$

Für die Analyse der hergestellten Elektroden werden Zykvoltammogramme mit einem Potentiostaten der Firma BioLogic (Typ: VMP 3) bei Raumtemperatur aufgenommen. Im Fall der hergestellten Anoden wird ausgehend von dem Startpotential E_0 im elektro-

chemischen Gleichgewicht ($E_0 \approx 3 \text{ V vs. Li/Li}^+$) das Potential mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit von $10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ bis zu einem ersten Umkehrpotential von $0,01 \text{ V vs. Li/Li}^+$ gesenkt. Danach wird das Potential bis zu einem zweiten Umkehrpotential von $1,2 \text{ V vs. Li/Li}^+$ erhöht. Dieser Potential-Zeit-Verlauf kennzeichnet den ersten Zyklus des Zyklovoltammogramms. Anschließend wird das Potential zwischen den beiden Umkehrpotentialen variiert, um weitere Zyklen aufzunehmen.

4.3.7 Galvanostatische Zyklisierung

Bei der Entwicklung von Elektroden für LIB ist die Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der Elektroden von besonderem Interesse. Dazu wird an eine elektrochemische Zelle innerhalb eines definierten Potentialbereichs ein konstanter Strom angelegt und die jeweilige AE in einer regelmäßigen Abfolge lithiiert und delithiiert bzw. eine Vollzelle geladen und entladen. Jeweils ein Lithiierungs- und Delithiierungs- bzw. ein Lade- und Entladeprozess kennzeichnet dabei einen Zyklus. In Analogie zu Gleichung 4.12 werden die resultierenden Kapazitäten in Abhängigkeit der Zyklenzahl betrachtet. Dadurch können Informationen hinsichtlich der Zyklenbeständigkeit, der Hochstromfähigkeit und der Coulomb-Effizienz der Elektroden erhalten werden. Da das Elektrodenpotential E bzw. das Zellpotential E_{KI} während der Lithiierung/Delithiierung in Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs unterschiedliche Werte annimmt werden die Potentiale zur Berechnung der Energiedichte w_{Li} und der Leistung P_{Li} in Analogie zu den Gleichungen 2.22 und 2.23 über die Zeit gemittelt. Die Differenz zwischen dem Lithiierungs- und dem Delithiierungs- bzw. dem Lade- und dem Entladepotential wird in dieser Arbeit als Polarisation bezeichnet und als Betrag dargestellt. Die Polarisation charakterisiert die Reaktionskinetik der Elektrodenprozesse. Des Weiteren werden die im Verlauf dieser Arbeit gemessenen Werte von Strom und Potential, wenn nicht anders gekennzeichnet, als Beträge dargestellt. Für die galvanostatische Zyklisierung bei einer konstanten Temperatur von 25°C wird ein Batterietestgerät der Firma Maccor, Inc. (Typ: Series 4000) eingesetzt. Die Zyklisierung besteht aus einer Kombination aus Konstant-Strom-Schritten (CC) und Konstant-Spannung-Schritten (CV) während des Ladens und Entladens einer elektrochemischen Zelle. Bei einem CV-Schritt wird das jeweilige Abschaltpotential für eine bestimmte Zeit gehalten – entweder bis ein vorgegebener Zeitwert erreicht ist oder der Strom auf einen vorgegebenen Wert abfällt – um eine vollständige Lithiierung oder Delithiierung zu erzielen. Die ersten zwei Zyklen einer galvanostatischen Zyklisierung stellen die

sogenannte Formierung dar, deren resultierende Entladekapazität nach dem zweiten Zyklus die C-Rate für die weitere Zyklisierung definiert. Die C-Rate für die Formierung selbst basiert auf der theoretischen Kapazität der jeweiligen Elektrode. In Tabelle 4.7 ist ein für diese Arbeit verwendeter Prüfplan beispielhaft aufgeführt. Hier wird während des ersten Zyklus ein entsprechender Strom mit einer C-Rate von $C/20$ an die elektrochemische Zelle angelegt und diese bis zu einem Potential von $0,1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ geladen. Danach wird das Potential von $0,1 \text{ V vs. Li/Li}^+$ für maximal 1 h oder bis der Strom einen Wert erreicht, der dem 20. Teil des Kapazitätswertes entspricht, gehalten. Anschließend wird die Zelle mit einer C-Rate von $C/20$ entladen bis ein Potential von $0,9 \text{ V vs. Li/Li}^+$ erreicht wird. Danach folgt analog darauf die Zyklisierung der elektrochemischen Zelle.

Aufgrund der in dieser Arbeit verfolgten unterschiedlichen Untersuchungsschwerpunkte kann nicht ein einzelner, übergreifender Prüfplan angewendet werden. Die verwendeten Prüfpläne werden an entsprechender Stelle im Text aufgeführt und erläutert. Außerdem werden die Zyklisierungsexperimente pro Versuchsreihe mindestens dreimal wiederholt. Aus den jeweiligen repräsentativen Versuchen wird der arithmetische Mittelwert für die Kapazität, die Coulomb-Effizienz, die Energiedichte und die Polarisation gebildet.

Tabelle 4.7: Beispiel eines Prüfplans für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit einer Siliciumanode in einer Dreielektrodenanordnung.

Prüfplan 1				
Potentialbereich	0,1 – 0,9 V vs. Li/Li^+			
Formierung			Zyklus 1	Zyklus 2
	Laden (C)	CC	$C/20$	$C/10$
		CV	1 h, $I < C/20$	
	Entladen (DC)	CC	$C/20$	$C/10$
		CV	-	
Zyklisierung	Zyklenzahl		100	
	Laden (C)	CC	$C/10$	
		CV	1 h, $I < C/20$	
	Entladen (DC)	CC	$C/2$	
		CV	-	

4.3.8 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Gleichung 2.21 beschreibt die Abweichung des messbaren Zellpotentials E_{KI} von dem Zellpotential E_0 im elektrochemischen Gleichgewicht aufgrund der durch die verschiedenen Elektrodenprozesse hervorgerufenen Überspannungsverluste. In dem Gleichstromkreis einer elektrochemischen Zelle ist diese Gesamtüberspannung jedoch lediglich als Gesamtwiderstand ersichtlich. Zur Analyse und Trennung der einzelnen Elektrodenprozesse voneinander wird deshalb die elektrochemische Impedanzspektroskopie zur Untersuchung von Elektroden für LIB eingesetzt. Die nachfolgenden Ausführungen basieren auf den aufgeführten Literaturstellen.^[188, 189] Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird das System mit einem sinusförmigen Signal in Form einer Spannung (potentiostatische Schaltung) bzw. eines Stroms (galvanostatische Schaltung) unter Variation der Frequenz angeregt und der resultierende Strom bzw. die resultierende Spannung gemessen. Das Antwortsignal des Systems besteht dabei in einem ebenfalls sinusförmigen Signal mit derselben Frequenz, jedoch unterschiedlicher Amplitude und Phase im Vergleich zum Anregungssignal (vgl. Abbildung 4.9).

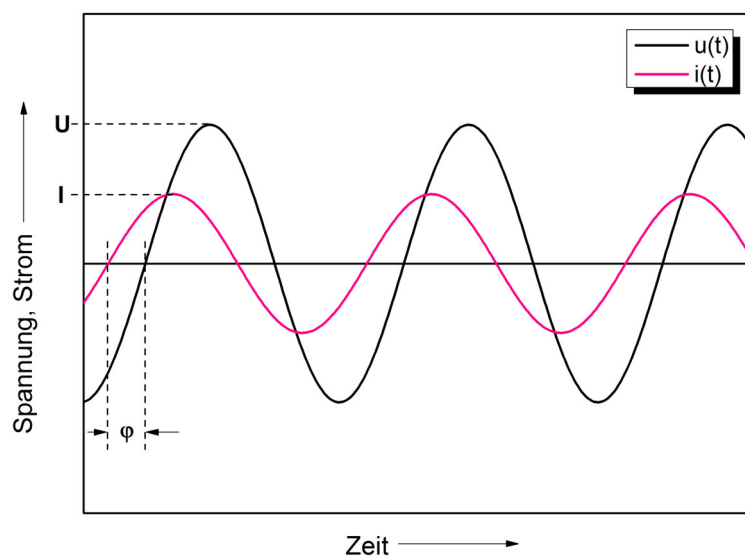


Abbildung 4.9: Spannungs- bzw. Stromverlauf des sinusförmigen Anregungs- bzw. Antwortsignals bei potentiostatischer Anregung eines elektrochemischen Systems.

In dieser Arbeit wird die Messung in einer potentiostatischen Schaltung durchgeführt. Dementsprechend ergibt sich das Anregungssignal $u(t)$ zu:

$$u(t) = U \cdot \sin(\omega t) \quad (4.13)$$

Dabei ist U der Effektivwert der Wechselspannung $u(t)$, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit. Die resultierende Stromantwort $i(t)$ ergibt sich dann zu:

$$i(t) = I \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.14)$$

Dabei ist I der Effektivwert des Wechselstroms $i(t)$, ω die Kreisfrequenz, t die Zeit und φ die Phasendifferenz zwischen Spannung und Strom. Die Kreisfrequenz ω wird mit der Frequenz f berechnet durch:

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad (4.15)$$

Durch den Quotienten aus Anregungssignal $u(t)$ und Antwortsignal $i(t)$ kann folglich im Allgemeinen die sogenannte Impedanz $Z(\omega)$ als frequenzabhängiger komplexer Wechselstromwiderstand errechnet werden, die sich in einen Realteil Z' und einen Imaginärteil Z'' aufteilt:

$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = Z' + jZ'' = \frac{U}{I} \cdot \exp(j\varphi) = |Z| \cdot (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (4.16)$$

Dabei bezeichnet j die imaginäre Zahl:

$$j = \sqrt{-1} \quad (4.17)$$

Zur Bewertung der Impedanz des elektrochemischen Systems können nun die einzelnen Elektrodenprozesse mit elektrischen Basiselementen in dem Wechselstromkreis korreliert werden. Zur Beschreibung von Elektrodenprozessen werden im Folgenden die für diese Arbeit relevanten Basiselemente des Wechselstromkreises aufgeführt. Ist die Impedanz $Z_R(\omega)$ ein ohmscher Widerstand R ist diese frequenzunabhängig und folgt dem ohmschen Gesetz. Es gilt:

$$Z_R(\omega) = R \quad (4.18)$$

Die Impedanz $Z_C(\omega)$ eines Kondensators ist demgegenüber frequenzabhängig und nimmt mit zunehmender Frequenz ab. Das Antwortsignal des Stroms ist in diesem Fall mit einer Phasendifferenz um $+90^\circ$ gegenüber dem Anregungssignal der Spannung verschoben:

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (4.19)$$

Dabei beschreibt C die elektrische Kapazität des Kondensators. Um reale elektrochemische Prozesse zu beschreiben, wird in der Praxis zusätzlich das sogenannte konstante Phasenelement (CPE) benutzt, da das elektrochemische Verhalten häufig von einem idealen Kondensator abweicht.

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (4.20)$$

Hier stellt α einen Korrektorexponenten dar, wobei im Fall $\alpha = 1$ $Q = C$ ist und das CPE somit einen idealen Kondensator repräsentiert. Zur Beschreibung eines diffusionskontrollierten Prozesses wird das sogenannte Warburg-Element W verwendet, das den Einfluss der Abnahme der Eduktkonzentration an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt auf die Impedanz der Elektrode beschreibt.^[190] Die resultierende Warburg-Impedanz $Z_W(\omega)$ ergibt sich zu:^[191]

$$Z_W(\omega) = \frac{\sigma_W}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma_W}{\sqrt{\omega}} \quad (4.21)$$

Dabei ist σ_W der Warburg-Koeffizient. Zur detaillierteren Betrachtung der Warburg-Impedanz wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[191]

Mit Hilfe einer sinnvollen Anordnung der elektrischen Basiselemente in Reihen- und Parallelschaltungen in einem Ersatzschaltbild, wird versucht das Impedanzspektrum und somit das elektrochemische System zu beschreiben. Das Impedanzspektrum wird in einem sogenannten Nyquist-Diagramm dargestellt, in dem der Imaginärteil $-Z''$ gegen den Realteil Z' aufgetragen ist. Durch die simulative Nachbildung und Anpassung des gemessenen Impedanzspektrums in Anlehnung an das Ersatzschaltbild können so mit Hilfe einer Software die entsprechenden Werte zur Charakterisierung der einzelnen elektrischen Basiselemente, die den Elektrodenprozessen zugeordnet werden, ermittelt werden. In

Abbildung 4.10 ist ein Impedanzspektrum in einem Nyquist-Diagramm und die daraus extrahierbaren Informationen eines dazugehörigen Wechselstromkreises dargestellt.

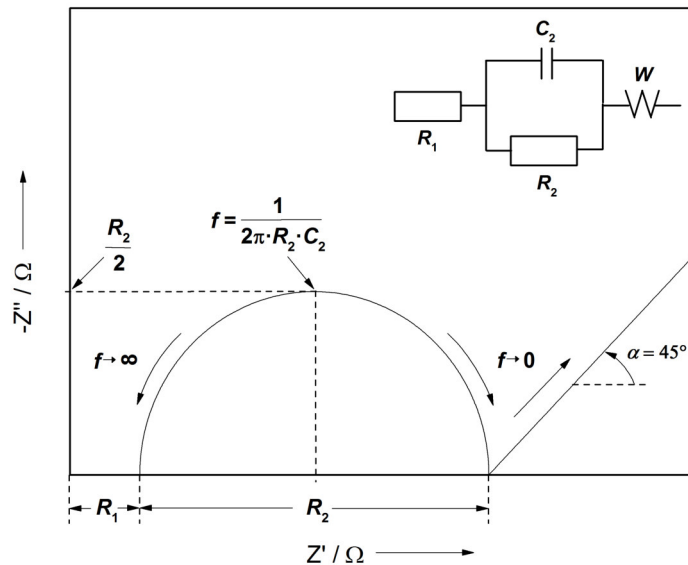


Abbildung 4.10: Impedanzspektrum in der Nyquist-Darstellung mit dazugehörigem Ersatzschaltbild.

Für die Analyse der hergestellten Anoden wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie mit einem Potentiostaten der Firma BioLogic (Typ: VMP 3) realisiert. Die Messung wird in Kombination mit der galvanostatischen Zyklisierung in Anlehnung an den Prüfplan 7 (vgl. Tabelle 5.19) in Abhängigkeit des jeweiligen Untersuchungsschwerpunktes durchgeführt, wobei nach definierten Zyklenzahlen Impedanzspektren bei einem Potential von 1,2 V vs. Li/Li^+ mit einer Anregungsamplitude von 5 mV vs. Li/Li^+ in einem Frequenzbereich von 10 mHz bis 500 kHz aufgenommen werden. Vor jeder Aufnahme eines Impedanzspektrums wird die zu untersuchende Elektrode zur Einstellung eines elektrochemischen Gleichgewichts auf einem Potential von 1,2 V vs. Li/Li^+ für 48 h gehalten. Nachfolgend wird näher erläutert, aus welchem Grund die aufgeführten Untersuchungsparameter gewählt werden und wie die Auswertung der Impedanzspektren erfolgt.

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist, insbesondere bei der Anwendung für LIB, ein sehr komplexes Themengebiet, das in der Literatur in Bezug auf die Interpretation der Impedanzspektren mitunter kontrovers diskutiert wird. Zum einen haben die praktischen und experimentellen Rahmenbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die ermittelten Messwerte und zum anderen ist die Interpretation der Impedanzspektren und

die Zuordnung der einzelnen Elektrodenprozesse bei LIB-Elektroden stark abhängig von der Art der Elektrode, insbesondere des Aktivmaterials und den damit zusammenhängenden Eigenschaften (Volumenänderung, SEI-Bildung, etc.). Aus diesem Grund wird bei der Interpretation der Impedanzspektren in dieser Arbeit auf übereinstimmende Literaturstellen zurückgegriffen, die an entsprechender Stelle im Text kenntlich gemacht werden. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wird in dieser Arbeit genutzt, um vornehmlich die elektrochemische Anbindung des Aktivmaterials in der gesamten Elektrodenstruktur in Abhängigkeit eines bestimmten Zyklisierungsverlaufs zu analysieren und die damit verbundenen Veränderungen von Elektrodenwiderständen zu identifizieren. In Abbildung 4.11a sind exemplarisch Impedanzspektren einer Siliciumelektrode aufgeführt, die bei verschiedenen Potentials und dementsprechend unterschiedlichem Lithierungsgrad (vgl. Kapitel 5.1.4.1) aufgenommen wurden.

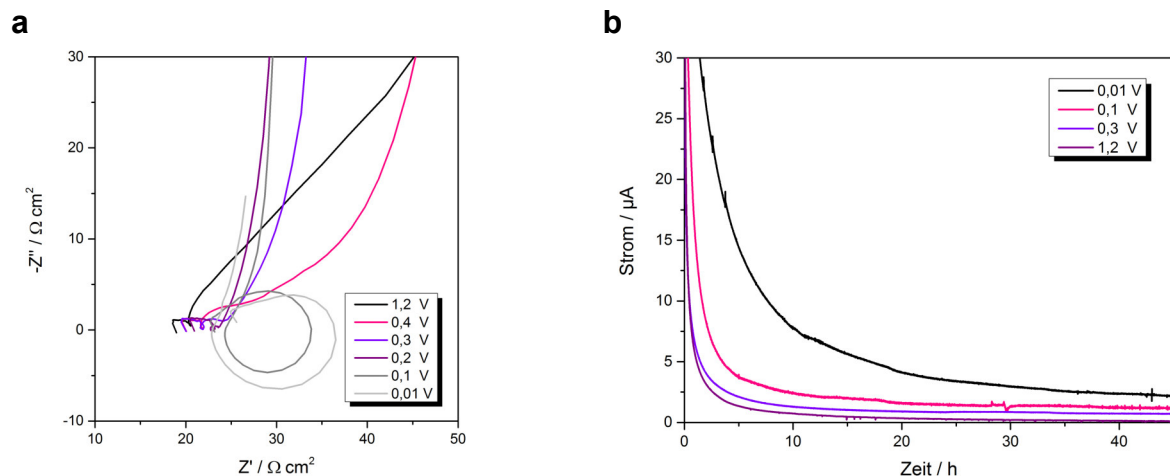


Abbildung 4.11: (a) Impedanzspektren einer Siliciumelektrode in Abhängigkeit des eingestellten Potentials (vs. Li/Li^+) nach der Formierung der Elektrode und (b) Abhängigkeit des Stroms von der Zeit während der Einstellung des jeweiligen Potentials vor der Aufnahme des Impedanzspektrums.

Abbildung 4.11a verdeutlicht die signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Ausbildung der Impedanzspektren, die in Abhängigkeit des jeweiligen Potentials gemessen werden. Dies kann vornehmlich durch den Lithierungsgrad der Elektrode erklärt werden, der mit abnehmendem Potential steigt (vgl. Kapitel 5.1.4.1). Es ist beispielsweise ersichtlich, dass sich mit abnehmendem Potential der angedeutete Halbkreis, der den Ladungsaustausch charakterisiert (vgl. Kapitel 5.1.5.2 und 5.2.1), weniger ausprägt. Novikov et al. erklären dies mit der Zunahme der Lithiumkonzentration sowohl in der Elektrode als auch in der SEI.^[192] Bei einem Potential von 0,4 V vs. Li/Li^+ ist dieser angedeutete Halbkreis noch gut

sichtbar und kann jedoch bei weiterer Potentialabnahme durch eine deutliche Zunahme induktiver Verzerrung nicht weiter identifiziert werden. Das Auftreten dieser Verzerrung ist vornehmlich auf eine Messung im elektrochemischen Ungleichgewicht in Zusammenhang mit der RE und Instabilitäten in Verbindung mit der SEI zurückzuführen.^[193-195] Zum einen erreicht die Elektrode bei einem Potential ab 0,3 V vs. Li/Li⁺ innerhalb der Konditionierungszeit kein elektrochemisches Gleichgewicht, wobei elektrochemische Ausgleichsprozesse weiterhin ablaufen. Wie aus Abbildung 4.11b ersichtlich ist, ist hier der Strom nach 48 h noch nicht annähernd auf einen Wert von 0 μ A abgesunken. Zum anderen wird unmittelbar nach der Konditionierung mit der Aufnahme des Impedanzspektrums begonnen, wodurch das System durch Überlagerung mit einer Wechselspannung absichtlich ins elektrochemische Ungleichgewicht gebracht wird, um frequenzabhängige Wechselstromwiderstände zu identifizieren. Offensichtlich ist allerdings der Grad des elektrochemischen Ungleichgewichtes bei einem niedrigen Messpotential so extrem, dass hier aufgrund der verwendeten Untersuchungsparameter kein sinnvoll interpretierbares Impedanzspektrum produziert wird. Zudem steigt bei der Einstellung eines Messpotentials unter 1 V vs. Li/Li⁺ über eine Zeit von 48 h die Wahrscheinlichkeit, dass Elektrolytdegradation, SEI-Bildung, Abscheidung von metallischem Lithium oder weitere Nebenreaktionen begünstigt werden, was zu erheblichen Fehlinterpretationen führen würde. Diese Darlegung muss insbesondere bei der Analyse der Abhängigkeit von Elektrodenwiderständen von dem Zyklisierungsverlauf beachtet werden. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die elektrochemische Impedanzspektroskopie bei einem Potential von 1,2 V vs. Li/Li⁺ im nahezu delithiierten Zustand der Elektrode durchgeführt, um diese Effekte für die Interpretation der Impedanzspektren in Abhängigkeit des Zyklisierungsverlaufs auszuschließen. Dies hat hier lediglich den Nachteil, dass angedeutete Halbkreise dieser Impedanzspektren im Vergleich zu Impedanzspektren, die bei einem niedrigeren Potential aufgenommen werden, weniger ausgeprägt sind (vgl. Kapitel 5.2.1).^[192] Ungeachtet dessen lassen sich die Impedanzspektren bei einem Potential von 1,2 V vs. Li/Li⁺ in Anbetracht der aufgeführten Aspekte wesentlich verlässlicher interpretieren. Des Weiteren müssen bei einem Vergleich der absoluten Messwerte mit anderen Literaturstellen insbesondere die jeweiligen Untersuchungsbedingungen berücksichtigt werden.

Zur Entwicklung eines auf das jeweilige Impedanzspektrum zutreffende Ersatzschaltbild, wird zunächst eine Analyse der gemessenen Impedanzdaten auf Grundlage der DRT-Methode (Distribution function of relaxation times – Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten) durchgeführt. Die DRT-Methode wird auf die Tatsache zurückgeführt, dass jede Impedanzfunktion, die die Kramers-Kronig-Beziehung befolgt, durch eine unendliche Zahl infinitesimaler, differenzierbarer RC-Elemente repräsentiert werden kann.^[189] Die zum Scheitelpunkt eines für ein RC-Element im Nyquist-Diagramm entsprechenden Halbkreises zugehörige Kreisfrequenz ω bzw. Frequenz f steht mit der Zeitkonstante τ des entsprechenden RC-Elements in Zusammenhang (vgl. Abbildung 4.10):

$$\tau_i = R_i \cdot C_i = \frac{1}{\omega_i} = \frac{1}{2\pi \cdot f_i} \quad (4.22)$$

Dabei repräsentiert die Zeitkonstante τ die Relaxationsfrequenz bzw. die Relaxationszeit des jeweiligen elektrochemischen Prozesses. Allerdings weisen reale Elektroden mit einer komplexen Mikrostruktur nicht eine einzige Zeitkonstante sondern eine Verteilungsdichte von Zeitkonstanten auf.^[196] Nach Fuoss et al. sowie Schichlein et al. kann nun ein Zusammenhang zwischen der Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten $\gamma(\tau)$ und der Impedanzfunktion $Z(\omega)$ hergeleitet werden:^[197, 198]

$$Z(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega \cdot \tau} \cdot d\tau \quad (4.23)$$

mit

$$\int_0^{\infty} \gamma(\tau) \cdot d\tau = 1 \quad (4.24)$$

Dabei ist R_0 der ohmsche, frequenzunabhängige Anteil der Impedanz (vgl. Abbildung 4.10, R_1), R_{pol} der Polarisationswiderstand der Impedanz (vgl. Abbildung 4.10, R_2) sowie j die imaginäre Zahl, ω die Kreisfrequenz und τ die Relaxationszeit bzw. Relaxationsfrequenz. Die Berechnung der DRT aus einer Impedanzfunktion stellt aus mathematischer Sicht ein schlecht gestelltes, inverses Problem dar, aufgrund dessen die Lösung nicht eindeutig ist. Zur Stabilisierung der Lösung hat sich für die Berechnung der DRT eine Regularisierungsmethode nach Tikhonov etabliert, auf die an dieser Stelle nicht weiter eingegangen wird.^[199, 200]

Die Betrachtung der Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Frequenz erlaubt nun die Intensität und die charakteristische Frequenz eines elektrochemischen Prozesses gleichzeitig darzustellen. Dies ist im Nyquist-Diagramm nicht möglich. Zudem lassen sich elektrochemische Prozesse mit ähnlicher charakteristischer Frequenz deutlicher voneinander unterscheiden und RC- bzw. RQ-Elementen zuordnen. Abbildung 4.12 zeigt schematisch ein Impedanzspektrum und die daraus berechnete Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten sowie das daraus abgeleitete Ersatzschaltbild.

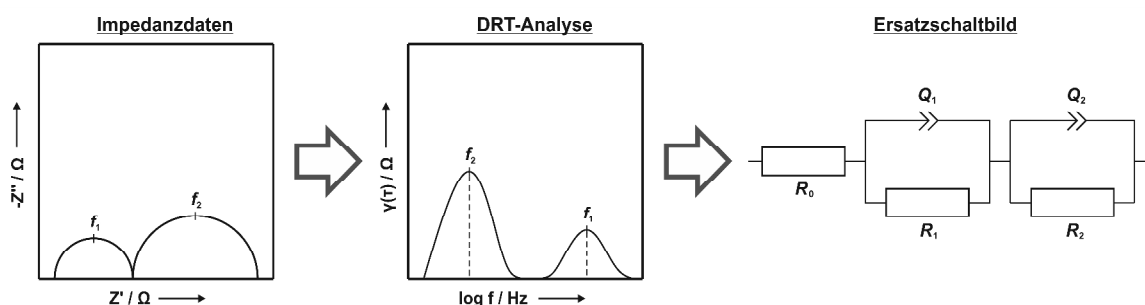


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums im Nyquist-Diagramm sowie die dazugehörige Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Frequenz sowie das daraus abgeleitete, für die elektrochemischen Prozesse dieses Systems repräsentative Ersatzschaltbild.

In dieser Arbeit findet folgende Vorgehensweise bei der Auswertung der Impedanzspektren statt: Zunächst wird aus den gemessenen Impedanzdaten eine DRT-Analyse durchgeführt, um einzelne elektrochemische Prozesse des Systems zu identifizieren. Dazu wird das Programm DRTtools von Wan et al. verwendet, das in Kombination mit dem Programm MATLAB R2015b von der Firma The MathWorks, Inc. genutzt wird.^[201] Auf Grundlage dieser Analyse wird ein Ersatzschaltbild erstellt, das schließlich dazu verwendet wird, um die Impedanzspektren mit Hilfe der Software ZView (Version 3.2b) der Firma Scribner Associates, Inc. zu simulieren und auszuwerten. Zur qualitativen Bewertung der Simulation wird die Abweichung der Simulation von den Messdaten quantifiziert. Zusätzlich veranschaulicht Abbildung 4.13 exemplarisch an einem Impedanzspektrum, das unter den aufgeführten Untersuchungsbedingungen aufgenommen wurde, die Interpolation angedeuteter Halbkreise dieses Spektrums. Die charakteristische Frequenz eines zugehörigen RC- bzw. RQ-Elements wird dabei als diejenige Frequenz definiert, bei der die Verteilungsdichtefunktion maximal wird bzw. bei der der Messwert bezüglich des

Imaginärteils $-Z''$ eines interpolierten Halbkreises ein Maximum durchläuft. Der jeweilige zu ermittelnde Widerstand wird dann aus der Differenz der Schnittpunkte des interpolierten Halbkreises mit der Realteil-Achse gebildet.

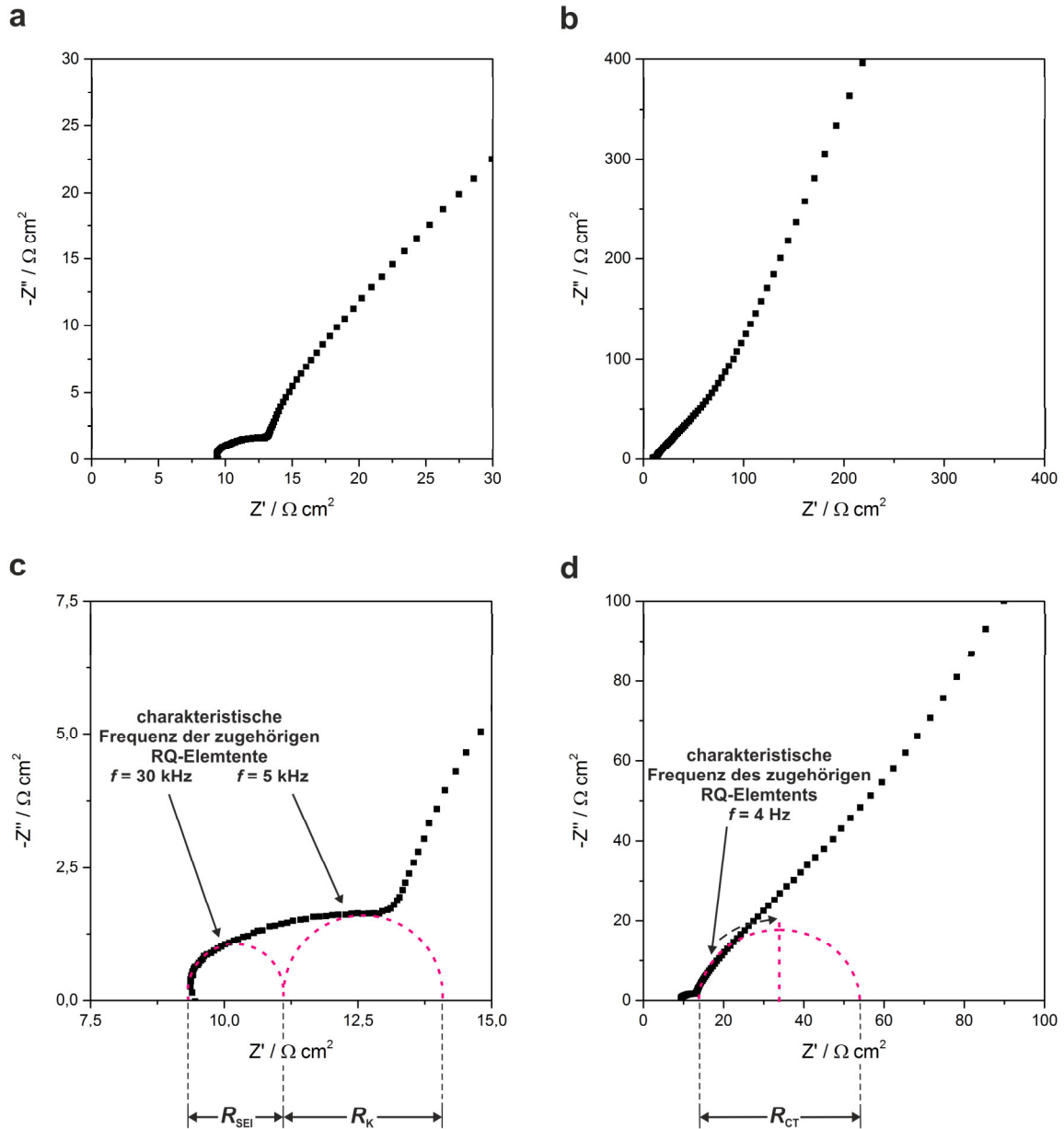


Abbildung 4.13: Exemplarisches Impedanzspektrum einer in dieser Arbeit diskutierten Siliciumelektrode (vgl. Kapitel 5.1.5.2, Abbildung 5.18a und b, Si-CNT-rGO): (a) und (b) gleiche Skalierung des Spektrums wie in Abbildung 5.18 diskutiert und (c) und (d) zusätzliche Variation der Achsenskalierung zur Darstellung der Interpretation und Auswertung signifikanter Daten dieses Spektrums.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit dargelegt und diskutiert.

In Kapitel 5.1 wird zuerst am Beispiel verschiedener Siliciumelektroden der Einfluss der Elektrodenstruktur auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektroden charakterisiert. Zunächst werden dazu Silicium-Graphit-Mischelektroden eingesetzt, bei denen die Elektrodenzusammensetzung und der Einfluss unterschiedlicher Binderpolymere analysiert sowie die SEI modifiziert und die elektrochemischen Rahmenbedingungen variiert werden. Danach werden verschiedene Si/C-Kompositmaterialien vorgestellt, die beispielhaft den Einfluss auf die Elektrodenstruktur durch die Modifikation des Aktivmaterials aufzeigen.

Kapitel 5.2 befasst sich intensiv mit der Degradationsanalyse einer ausgewählten Siliciumelektrode, wobei der Degradationsmechanismus der gesamten Elektrodenstruktur mit Hilfe verschiedener elektrochemischen als auch physikalischen Messmethoden analysiert wird.

Abschließend wird in Kapitel 5.3 die Entwicklung eines Vollzellensystems auf Basis einer Siliciumanode vorgestellt und verschiedene Betriebsweisen ausgearbeitet, die den Mehrwert bei der anodenseitigen Substitution von konventionellem Graphit durch Silicium darlegen.

5.1 Einfluss der Elektrodenstruktur

5.1.1 Elektrodenzusammensetzung

5.1.1.1 Variation des Rußanteils

Zur Untersuchung der Variation des Rußanteils in Silicium-Graphit-Mischelektroden werden die in Tabelle 5.1 aufgeführten Elektrodenformulierungen verwendet. Bei diesen Elektroden wird als Binder PAA verwendet, dessen Massenanteil konstant ist. Ebenso wird das Silicium-Graphit-Verhältnis konstant gehalten. Die Folge der Zunahme des Rußanteils besteht in einer Abnahme des Aktivmaterialanteils, wobei jedoch das Verhältnis des Ruß zum Aktivmaterialanteil zunimmt, das den Einfluss des Rußanteils auf die Elektrodenstruktur identifiziert.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Variation des Rußanteils (% = Massenanteil).

Aktivmaterial		Binder	Ruß	Lösungsmittel	Feststoffanteil	Ruß-Aktivmaterial-Verhältnis
87,5 %	Silicium / Graphit (30 % / 70 %)	PAA (10 %)	2,5 %	Ethanol / Wasser (85 % / 15 %)	33 %	0,029
85 %			5 %		33 %	0,059
80 %			10 %		27 %	0,125

Zunächst wird die Morphologie der hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Rußanteils mittels REM und Konfokalmikroskopie bewertet. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

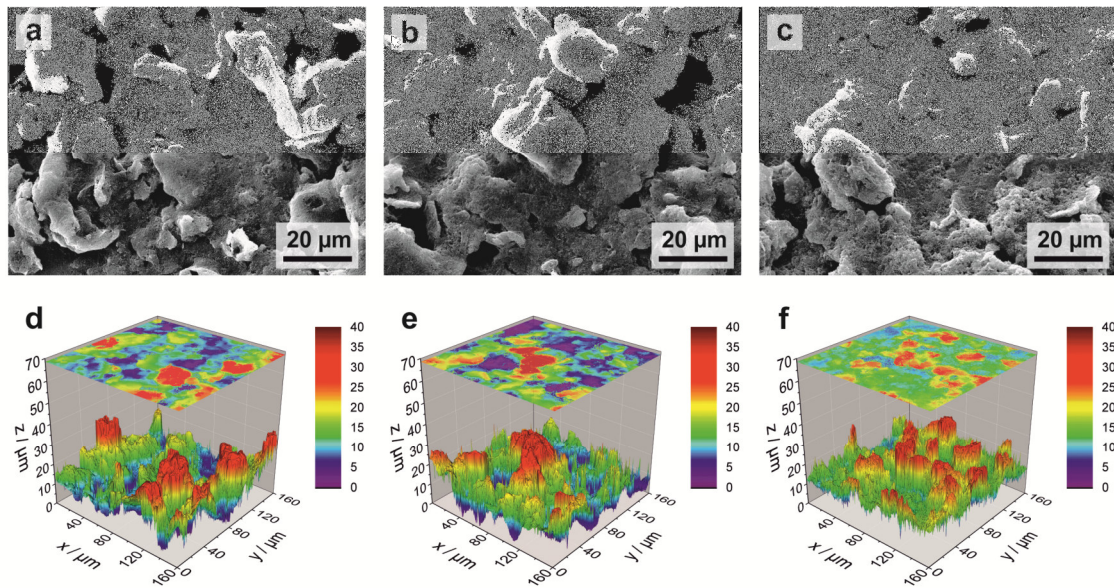


Abbildung 5.1: (a-c) REM-Aufnahmen (B. Nelius, AG Wiggers, Universität Duisburg-Essen) und (d-f) konfokalmikroskopische Aufnahmen der Oberflächentopographie in zwei- und dreidimensionaler Darstellung der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden mit 2,5 % (a, d), 5,0 % (b, e) und 10,0 % (c, f) Rußanteil.

Generell wird für die hergestellten Elektroden eine geordnete Elektrodenstruktur beobachtet. Die im Vergleich zu Ruß größeren Graphitpartikel sind in einem Mischgefüge bestehend aus Ruß- und Siliciumpartikeln eingebettet, die aufgrund ähnlicher Partikelabmessung ein zusammenhängendes Netzwerk bilden (vgl. Tabelle 4.3 und 4.4). Die Partikelform und die Partikelabmessung des Graphits rufen zudem starke Unebenheiten im Oberflächenprofil der Elektrode hervor. Mit zunehmendem Rußanteil wird zudem eine Veränderung der Oberflächenrauigkeit festgestellt, was auf die in Relation zu Silicium und Graphit kleinere Partikelgröße und deutlich größere spezifische Oberfläche von Ruß zurückzuführen ist (vgl. Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Bewertung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit des Rußanteils der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden.

Ruß	Arithmetischer Mittenrauwert R_a	Maximale Rautiefe R_t
2,5 %	1,0 µm	24,2 µm
5,0 %	1,4 µm	27,7 µm
10,0 %	1,6 µm	28,6 µm

Des Weiteren kann mit einer Zunahme des Rußanteils in der Elektrode eine Abnahme der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Bewertung der Haftfestigkeit in Abhängigkeit des Rußanteils der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden.

Ruß	Haftfestigkeit σ_{Ad}
2,5 %	$2,27 \pm 0,06$ MPa
5,0 %	$2,12 \pm 0,02$ MPa
10,0 %	$1,56 \pm 0,07$ MPa

Analog zur Veränderung der Oberflächenrauigkeit nimmt mit steigendem Rußanteil die spezifische Oberfläche der gesamten Elektrode zu. Dementsprechend erhöht sich auch die Anzahl erforderlicher Verknüpfungsstellen zur Ausbildung einer stabilen Elektrodenstruktur. Offensichtlich können diese Verknüpfungsstellen jedoch nicht vollständig durch den konstant gehaltenen und somit vorhandenen Anteil an Binder gesättigt werden. Deshalb führt ein zunehmender Rußanteil zur Destabilisierung der Elektrodenstruktur, was durch die Abnahme der Haftfestigkeit verdeutlicht wird.

In Abbildung 5.2 ist die Entladekapazität der Silicium-Graphit-Mischelektroden in Abhängigkeit des Rußanteils und der Zyklenzahl dargestellt. In Tabelle 5.4 ist der für die galvanostatische Zyklisierung verwendete Prüfplan aufgeführt.

Tabelle 5.4: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.

Prüfplan 1				
Potential- bereich	0,1 – 0,9 V vs. Li/Li ⁺			
Formierung			Zyklus 1	Zyklus 2
	Laden (C)	CC	C/20	C/10
		CV	1 h, I < C/20	
	Entladen (DC)	CC	C/20	C/10
		CV	-	
Zyklisierung	Zyklenzahl		100	
	Laden (C)	CC	C/10	
		CV	1 h, I < C/20	
	Entladen (DC)	CC	C/2	
		CV	-	

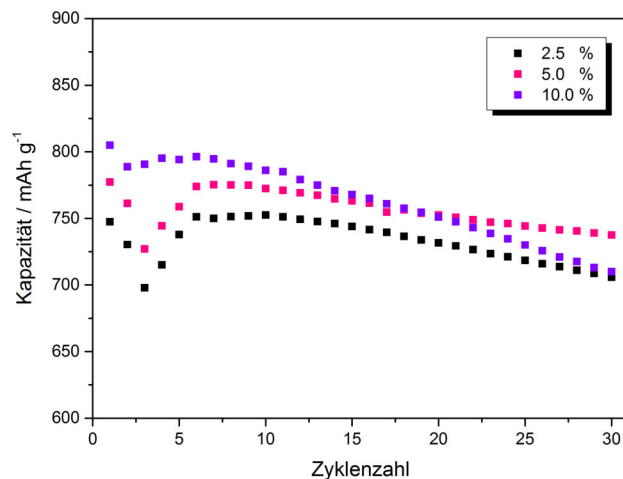


Abbildung 5.2: Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Rußanteils bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 1. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.

Durch die Erhöhung des Rußanteils von 2,5 % auf 10,0 % wird die reversible Kapazität des ersten Zyklus um $57 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ angehoben. Zudem ist auch die Kapazität während des Zyklisierungsverlaufs bei einem Rußanteil von 10,0 % im Vergleich zu den anderen

Elektroden deutlich erhöht. Das deutet darauf hin, dass ein höherer Rußanteil zu einem verbesserten Leitfähigkeitsnetzwerk führt und die elektrochemische Anbindung des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur deutlich gesteigert wird. Xu et. al. zeigten dies am Beispiel von LFP-Elektroden, wobei durch die Verbesserung des Leitfähigkeitsnetzwerkes eine deutliche Erhöhung der Kapazität erzielt wurde.^[202] Dieser Trend wird hier zusätzlich durch die Bewertung der Polarisierung bestätigt (vgl. Tabelle 5.5). Durch eine Erhöhung des Rußanteils von 2,5 % auf 10,0 % wird die Polarisierung im ersten Zyklus um 50 mV gesenkt. Das bedeutet, dass eine Erhöhung des Rußanteils den elektrischen Kontakt der Aktivmaterialpartikel untereinander und an den Stromabnehmer und somit die Reaktionskinetik erheblich steigert.

Tabelle 5.5: Polarisierung und Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus nach Prüfplan 1 der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Rußanteils.

Ruß	Polarisation	Coulomb-Effizienz
2,5 %	192 mV	77,8 %
5,0 %	177 mV	73,8 %
10,0 %	142 mV	72,6 %

Demgegenüber ist aus Tabelle 5.5 ersichtlich, dass die Erhöhung des Rußanteils zu einer Verminderung der Effizienz im ersten Zyklus beiträgt. Der Grund dafür besteht in der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der gesamten Elektrode aufgrund des höheren Rußanteils. Die vergrößerte spezifische Oberfläche stellt gleichzeitig eine große Reaktionsfläche für Nebenreaktionen dar, was durch erhöhte irreversible Ladungsmengenverluste in Form der SEI-Bildung messbar ist. Dies wird durch die Arbeit von Novák et al. bestätigt, die durch Oberflächenmodifikationen die spezifische Oberfläche von Graphit erhöhten und dabei eine Zunahme von irreversiblen Ladungsmengenverlusten durch SEI-Bildung in Anwesenheit von Elektrolyten auf Basis organischer Carbonate nachweisen konnten.^[203] Des Weiteren ist aus dem Kurvenverlauf aus Abbildung 5.2 ein höherer Kapazitätsverlust während des Zyklisierungsverlaufs bei Elektroden mit 10,0 % im Vergleich zu 2,5 % Rußanteil erkennbar. Dieses Degradationsverhalten kann auf die geringere Haftfestigkeit und die zuvor diskutierte Destabilisierung der Elektrodenstruktur bei Elektroden mit 10,0 % Rußanteil zurückgeführt werden.

Abschließend wird deutlich, dass durch die Wahl des Rußanteils in der Elektrode ein Kompromiss gefunden werden muss zwischen elektrochemischer Anbindung des Aktivmaterials und damit gewünschter Höhe der spezifischen Elektrodenkapazität, möglichst geringen irreversiblen Ladungsmengenverlusten und der Zyklenbeständigkeit der Elektrode.

5.1.1.2 Variation des Siliciumanteils

Zur Untersuchung der Variation des Siliciumanteils in Silicium-Graphit-Mischelektroden werden die in Tabelle 5.6 aufgeführten Elektrodenformulierungen verwendet. Bei diesen Elektroden wird als Binder PAA und Ruß als Leitfähigkeitsadditiv verwendet, deren Massenanteile konstant sind. Als Aktivmaterial kommt eine Mischung aus Silicium und Graphit zum Einsatz, wobei der Aktivmaterialanteil konstant gehalten, jedoch das Silicium-Graphit-Verhältnis variiert wird. Um eine vergleichbare Dispersionsqualität zu erhalten, ist eine Verringerung des Feststoffanteils bei Erhöhung des Siliciumanteils notwendig.

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Variation des Siliciumanteils (% = Massenanteil).

Aktivmaterial		Binder	Ruß	Lösungsmittel	Feststoffanteil
85 %	Silicium / Graphit (20 % / 80 %)	PAA (10 %)	5 %	Ethanol / Wasser (85 % / 15 %)	40 %
	Silicium / Graphit (30 % / 70 %)				35 %
	Silicium / Graphit (40 % / 60 %)				30 %
	Silicium / Graphit (50 % / 50 %)				25 %

Zur Beurteilung der Elektrodenmorphologie sind in Abbildung 5.3 REM-Aufnahmen der Elektroden gezeigt.

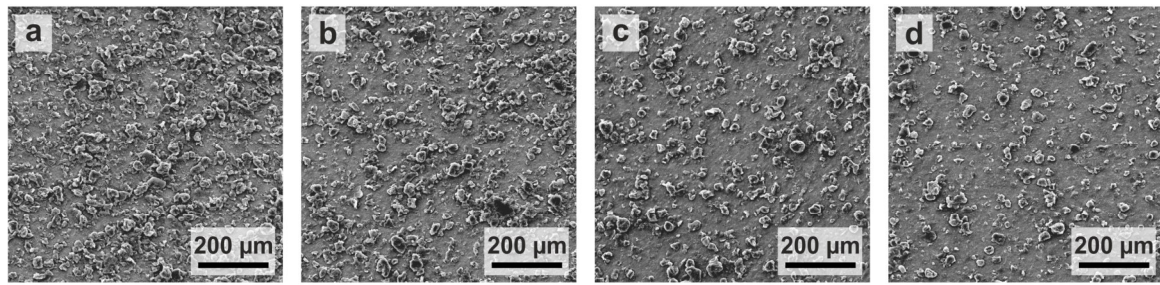


Abbildung 5.3: REM-Aufnahmen (B. Nelius, AG Wiggers, Universität Duisburg-Essen) der Oberflächentopographie der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von (a) 20 % / 80 %, (b) 30 % / 70 %, (c) 40 % / 60 % und (d) 50 % / 50 %.

Wie zuvor erwähnt, wird auch für diese Elektroden eine geordnete Elektrodenstruktur beobachtet, in der die Graphitpartikel in dem Mischgefüge aus Silicium und Ruß eingebettet sind. Die Erhöhung des Siliciumanteils und demzufolge Abnahme des Graphitanteils hat einen deutlichen optischen Effekt auf die Elektrodentopographie. Aufgrund der im Vergleich zum Graphit kleineren Partikel des Siliciums nimmt die Partikeldichte innerhalb der Elektrodenmorphologie bei steigendem Siliciumanteil zu. Das bedeutet gleichermaßen eine Abnahme vorhandenen Elektrodenvolumens, um die Volumenänderung der Siliciumpartikel während der Lithiierung/Delithiierung zu kompensieren.

In Abbildung 5.4 ist die Entladekapazität der Silicium-Graphit-Mischelektroden in Abhängigkeit des Silicium-Graphit-Verhältnisses dargestellt. Für die galvanostatische Zyklisierung wird, wie zuvor, der Prüfplan 1 aus Tabelle 5.4 verwendet.

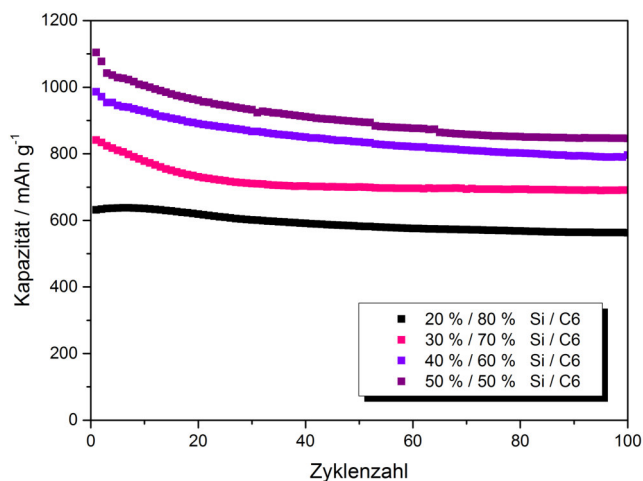


Abbildung 5.4: Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Silicium-Graphit-Verhältnisses bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 1. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Durch eine Erhöhung des Siliciumanteils kann die Kapazität der Elektrode signifikant angehoben werden. Eine Steigerung des Siliciumanteils von 20 % auf 50 % erzielt eine Erhöhung der reversiblen Kapazität im ersten Zyklus von $632 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ auf $1104 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Der logische Grund dafür besteht in der Tatsache der im Vergleich zu Graphit deutlich höheren spezifischen Kapazität von Silicium. Weiterhin kann durch die Erhöhung des Siliciumanteils ein höherer Grad der Elektrodendegradation während des Zyklisierungsverlaufs festgestellt werden. Der Kapazitätsverlust bezogen auf die reversible Kapazität des ersten Zyklus beträgt bei einem Siliciumanteil von 50 % nach 100 Zyklen 23 %. Demgegenüber beträgt der Kapazitätsverlust bei einem Siliciumanteil von 20 % nach 100 Zyklen lediglich 11 %. Tabelle 5.7 fasst diese Daten abschließend zusammen.

Tabelle 5.7: Zusammenfassung der reversiblen Kapazität des ersten Zyklus und des Kapazitätsverlustes nach 100 Zyklen der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden unter Variation des Silicium-Graphit-Verhältnisses.

Silicium-Graphit-Verhältnis	Reversible Kapazität des ersten Zyklus	Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen
20 % / 80 %	$632 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	11 %
30 % / 70 %	$841 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	18 %
40 % / 60 %	$986 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	20 %
50 % / 50 %	$1104 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	23 %

Der Vergleich macht deutlich, dass der Siliciumanteil einen erheblichen Einfluss auf das Degradationsverhalten der Elektrode hat. Hier muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen der gewünschten Höhe der spezifischen Elektrodenkapazität und der Zyklenbeständigkeit der Elektrode.

5.1.2 Art des Binderpolymers

Um den Einfluss verschiedener Binderpolymere auf die Elektrodenstruktur von Silicium-Graphit-Mischelektroden zu untersuchen, werden die in Tabelle 5.8 aufgeführten Elektrodenformulierungen verwendet. Bei diesen Elektroden wird sowohl der Binder-, Ruß- und Aktivmaterialanteil als auch das Silicium-Graphit-Verhältnis konstant gehalten.

Tabelle 5.8: Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung unterschiedlicher Binderpolymere (% = Massenanteil).

Aktivmaterial		Binder		Ruß	Lösungsmittel	Feststoffanteil
85 %	Silicium / Graphit (30 % / 70 %)	10 %	PVDF	5 %	NMP	30 %
			PI		NMP	25 %
			PAA		Ethanol / Wasser (85 % / 15 %)	30 %
			Na-CMC		Ethanol / Wasser (15 % / 85 %)	22 %
			Na-Alginat		Wasser	16 %

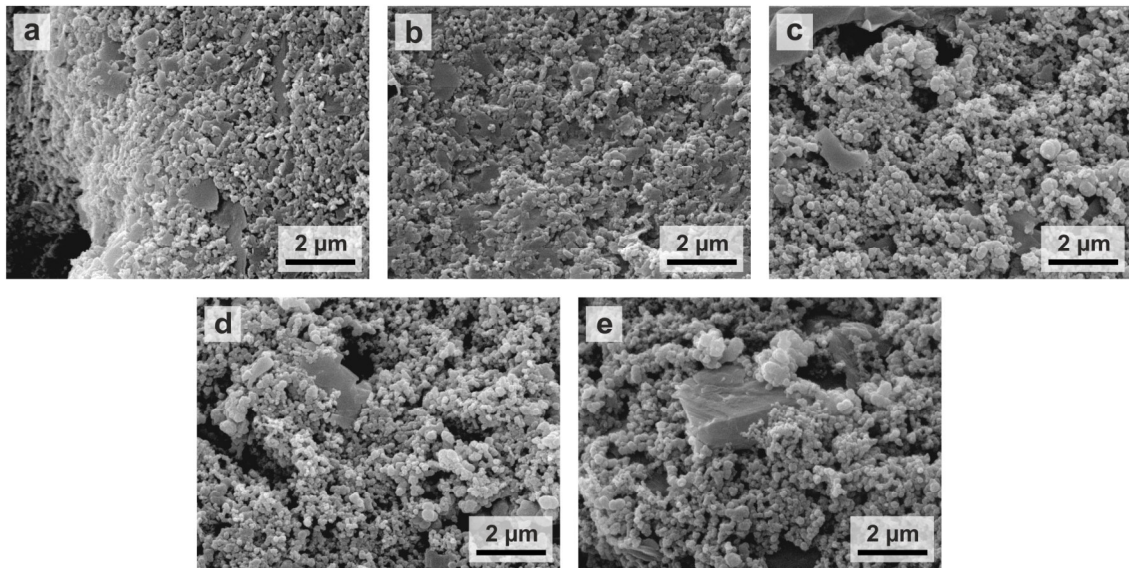


Abbildung 5.5: REM-Aufnahmen (B. Neliuss, AG Wiggers, Universität Duisburg-Essen) der Oberflächentopographie der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden mit (a) PVDF, (b) PI, (c) PAA, (d) Na-CMC und (e) Na-Alginat als Binder.

Abbildung 5.5 zeigt REM-Aufnahmen der Elektroden in Abhängigkeit der verschiedenen Binderpolymere. Im Vergleich zu den bisher dargestellten REM-Aufnahmen (vgl. Kapitel 5.1.1.1 und 5.1.1.2) wird hier eine detailliertere Auflösung des Mischgefüges bestehend aus Silicium und Ruß gewählt, in dem die Graphitpartikel geordnet eingebettet sind. Bei der Elektrode mit PVDF als Binder wird eine homogene und glatte Oberflächentopographie mit einer geringen Porosität beobachtet. Die Elektrode mit PI als Binder weist eine äußerst dicht gepackte Elektrodenstruktur auf. Demgegenüber wird für die Elektroden mit PAA, Na-CMC und Na-Alginat eine gleichermaßen homogene, jedoch im Vergleich zu PVDF und PI höher poröse Elektrodenstruktur beobachtet.

Um die mechanische Stabilität der Binderpolymere zu bewerten, ist in Tabelle 5.9 die gemessene Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtungen aufgeführt.

Tabelle 5.9: Bewertung der Haftfestigkeit der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers.

Binder	Haftfestigkeit σ_{Ad}
PVDF	$0,36 \pm 0,06$ MPa
PI	$1,92 \pm 0,12$ MPa
PAA	$2,12 \pm 0,02$ MPa
Na-CMC	$1,42 \pm 0,11$ MPa
Na-Alginat	$0,75 \pm 0,08$ MPa

Mit einer Haftfestigkeit von 0,36 MPa weist die Elektrode mit PVDF die geringste Haftfestigkeit auf. PVDF ermöglicht lediglich die Elektrodenkomponenten physikalisch über van-der-Waals-Kräfte miteinander zu verbinden. Die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur ist dadurch schwach ausgeprägt. Demgegenüber werden durch Verwendung der Binder PI, PAA, Na-CMC und Na-Alginat weitaus höhere Werte für die Haftfestigkeit gemessen. PI hat die Eigenschaft aufgrund des in der Imidgruppe ($-C(O)-NR-C(O)-$) enthaltenen Stickstoffs mit den Elektrodenkomponenten eine mechanisch hochstabile Imidoverbindung einzugehen. Zudem wurde über die elektrochemische Aktivität des Polymers hinsichtlich der Interaktion mit Li^+ berichtet.^[204, 205] Bei den Bindern PAA, Na-CMC und Na-Alginat wird die Verbindung innerhalb der Elektrodenstruktur über die Interaktion der Carboxygruppen des Binderpolymers mit den Elektrodenkomponenten hervorgerufen.^[83, 127] Entscheidend für die mechanische Stabilität der Verbindung ist die Anzahl der Partikel-Polymer-Verbindungen, die das Binderpolymer hervorrufen kann. Im Vergleich zu Na-CMC verfügt PAA sowie Na-Alginat über eine weitaus höhere Konzentration an Carboxygruppen entlang der Polymerketten.^[127, 128] Diese Tatsache spiegelt sich in der Stabilität der Elektrodenbeschichtung wider: Die PAA-Elektrode weist die höchste Haftfestigkeit im Vergleich zu den Elektroden mit Na-CMC oder Na-Alginat auf. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den Resultaten von Kim et al., Magasinski et al., Kovalenko et al. und Li et al., die die mechanischen Eigenschaften der reinen Binderpolymere PAA, Na-CMC, und Na-Alginat im Vergleich zu PVDF untersucht haben.^[121, 127, 128, 206] Der Unterschied hinsichtlich der Haftfestigkeit zwischen den Elektroden mit PAA und Na-Alginat als Binder kann durch die unterschiedlich hohe molare Masse und der dementsprechende Länge der Polymerketten

begründet werden. Wie in Tabelle 4.2 aufgeführt ist, beträgt die molare Masse für PAA $240.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für Na-Alginat $80.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabelle 5.10 zeigt den für die im Folgenden dargestellte galvanostatische Zyklisierung verwendeten Prüfplan.

Tabelle 5.10: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.

Prüfplan 2				
Potentialbereich	0,005 – 0,9 V vs. Li/Li ⁺			
Formierung			Zyklus 1	Zyklus 2
	Laden (C)	CC	C/20	C/10
		CV	1 h, I < C/20	
	Entladen (DC)	CC	C/20	C/10
		CV	-	
Zyklisierung	Zyklenzahl		500	
	Laden (C)	CC	C/2	
		CV	10 min, I < C/20	
	Entladen (DC)	CC	C/2	
		CV	-	

In Abbildung 5.6 ist die Entladekapazität und die Polarisierung und in Tabelle 5.11 die Effizienz des ersten Zyklus der Silicium-Graphit-Mischelektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers dargestellt.

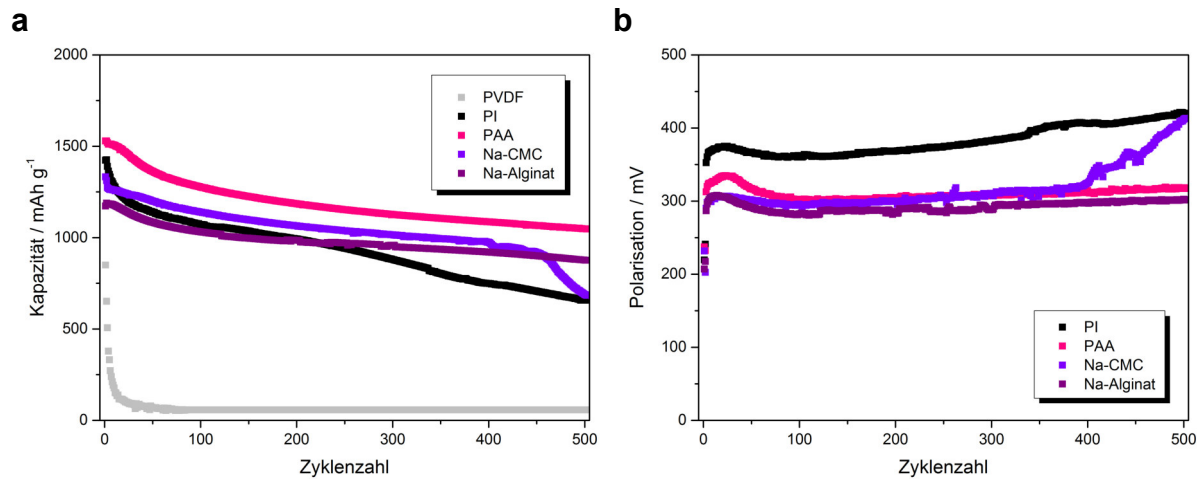


Abbildung 5.6: (a) Spezifische Entladekapazität und (b) Polarisation der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 2. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Tabelle 5.11: Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus nach Prüfplan 2 der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers.

Binder	Coulomb-Effizienz
PI	67,1 %
PAA	79,5 %
Na-CMC	71,6 %
Na-Alginat	68,4 %

Die Elektrode mit PVDF als Binder liefert aufgrund der zuvor aufgeführten Argumente im Vergleich eine sehr geringe elektrochemische Leistungsfähigkeit mit einem stark ausgeprägten Degradationsverhalten. Durch die erhebliche Beschädigung der Elektrodenstruktur ist eine Bewertung weiterer Parameter wie Polarisation oder Effizienz unzuverlässig. Aus diesem Grund wird in den weiteren Ausführungen zum Vergleich der verschiedenen Binderpolymere die Bewertung der Elektrode mit PVDF nicht weiter berücksichtigt. Demgegenüber wird durch die Verwendung von PI die elektrochemische Leistungsfähigkeit deutlich verbessert. Die reversible Kapazität im ersten Zyklus beträgt mit einer Effizienz von 67,1 % $1424 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Nach 500 Zyklen ist die Kapazität auf

656 mAh·g⁻¹ gesunken, was einem Kapazitätsverlust von 54 % entspricht. Auffällig dabei sind der rasche Kapazitätsverlust innerhalb der ersten 30 Zyklen und die nahezu lineare Kapazitätsabnahme im weiteren Zyklisierungsverlauf. Zudem wird über den gesamten Zyklisierungsverlauf eine mittlere Polarisierung von 382 mV beobachtet, die im Vergleich zu den anderen Elektroden um ca. 20 % erhöht ist. Dieses Verhalten kann auf die äußerst dicht gepackte Elektrodenstruktur zurückgeführt werden. Die dadurch ohnehin schon geringe Elektrodenporosität führt infolge der SEI-Bildung zu einer sukzessiven Abnahme der Porosität, was die elektrochemische Anbindung des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur maßgeblich beeinträchtigt. Dieses Verhalten deckt sich mit den Resultaten von Radvanyi et al., die die Elektrodenporosität von Siliciumelektroden in Abhängigkeit des Zyklisierungsverlaufs untersucht haben.^[207] In Übereinstimmung mit den Auswertungen der Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtungen, erzielt die Elektrode mit PAA als Binder die höchste elektrochemische Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Höhe der Kapazität, der Zyklenbeständigkeit und der Effizienz im ersten Zyklus. Die reversible Kapazität im ersten Zyklus beträgt mit einer Effizienz von 79,5 % 1529 mAh·g⁻¹ und der Kapazitätsverlust nach 500 Zyklen beläuft sich auf 31 %. Eine demgegenüber geringere reversible Kapazität im ersten Zyklus von 1332 mAh·g⁻¹ wird bei der Elektrode mit Na-CMC als Binder beobachtet. Offensichtlich kann die Elektrodenstruktur mit einer im Vergleich zu PAA verminderten Haftfestigkeit der mechanischen Belastung während der Volumenexpansion der initialen Lithiierung weniger standhalten, was sich in der Verminderung der Reversibilität bemerkbar macht. Über einen Zyklisierungsverlauf bis zu ca. 400 Zyklen kann dann eine gute Zyklenbeständigkeit beobachtet werden. Danach folgt eine erhebliche Degradation der Elektrode infolge der andauernden mechanischen Belastung der Elektrodenstruktur. Dieser Ermüdungsmechanismus stellt sich gleichermaßen in einem raschen Anstieg der Polarisierung dar. Die Elektrode mit Na-Alginat als Binder ist im Vergleich zu PAA ähnlich zyklusbeständig. Die reversible Kapazität im ersten Zyklus beträgt hier 1173 mAh·g⁻¹ und der Kapazitätsverlust nach 500 Zyklen beläuft sich auf 26 %. Auffällig hierbei ist die im Vergleich zu PAA um 23 % deutlich verminderte reversible Kapazität der Elektrode. Dies kann auf die unterschiedlich verwendeten Lösungsmittel während der Elektrodenprozessierung zurückgeführt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Na-Alginat in Ethanol wurde für die Prozessierung ausschließlich Wasser als Lösungsmittel verwendet. Mit Hilfe eines Modellexperiments, bei dem Silicium unter den üblich aufgeführten Prozessierungsbedingungen in

Abhängigkeit verschiedener Lösungsmittel dispergiert wurde, ist der SiO₂-Anteil des Siliciums nach der Prozessierung mit der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Messmethode ermittelt worden. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5.12 zusammengefasst.

Tabelle 5.12: SiO₂-Anteile nach der Prozessierung von Silicium mit einem SiO₂-Anteil von $8,7 \pm 0,6$ % im Ausgangszustand mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (% = Massenanteil).

Lösungsmittel	SiO ₂ -Anteil
Ethanol	$8,5 \pm 1,3$ %
Ethanol / Wasser (15 % / 85 %)	$8,6 \pm 0,7$ %
Wasser	$13,7 \pm 1,0$ %

Die Resultate des Modellexperiments belegen, dass die Prozessierung von Silicium ausschließlich in Wasser zu einer Oxidation des Siliciums führt. Bei einer teilweisen oder vollständigen Anwesenheit von Ethanol wird dieser Mechanismus demgegenüber inhibiert oder zumindest erheblich verzögert. Pereira et al. erklärten auf Grundlage der Cabrera-Mott-Theorie die Oxidation von Silicium-Nanokristallen an Luft und der damit verbundenen Zeitabhängigkeit der SiO₂-Schichtdicke.^[208, 209] Die Adsorption von H₂O in der Nähe der Silanolgruppen führt zum Aufbrechen der Si-Si-Bindung und infolge dessen unter Adsorption und Reaktion mit O₂ zur Bildung von SiO₂. Dadurch, dass die Prozessierung der Elektrodendispersionen ausschließlich an Luft stattfindet, kann davon ausgegangen werden, dass sich Sauerstoff aus der Luft in dem Prozesslösungsmittel löst und dementsprechend für die Oxidation von Silicium verantwortlich ist. Weiterhin untersuchten Xu et al. die Adsorption von Ethanol auf der Oberfläche von SiO₂ aus Wasserdampf in Abhängigkeit des Ethanol-Partialdrucks.^[210] Es konnte nachgewiesen werden, dass aufgrund der höheren Adsorptionsenergie die Adsorption von Ethanol im Gegensatz zu Wasser bevorzugt auf der Feststoffoberfläche stattfindet. Auf Grundlage dieser Resultate kann die kinetische Hemmung der fortschreitenden Oxidation von Silicium während der Prozessierung in reinem Ethanol oder einem Ethanol-Wasser-Gemisch begründet werden. Dementsprechend führt die Herstellung der Elektrode mit Na-Alginat und ausschließlich Wasser als Prozesslösungsmittel zur zusätzlichen Oxidation von Silicium, was aufgrund des im Vergleich zu den anderen Elektroden höheren SiO₂-Anteils eine Verminderung der spezifischen Kapazität zur Folge hat. Diese Tatsache

spiegelt sich gleichermaßen durch eine verminderte Effizienz im ersten Zyklus von 68,4 % wider: Die Reaktion von SiO_2 zu Li_4SiO_4 , Li_2O und SiO_xF_y führt dabei zu einer Erhöhung der irreversiblen Ladungsmengenverluste (vgl. Kapitel 2.3.2).^[108, 109, 111]

5.1.3 Modifikation der SEI

In Anlehnung an die Ausführungen aus Kapitel 2.3.3.3 und den darin aufgeführten Literaturstellen, wird an dieser Stelle der Einfluss einer durch Elektrolytadditive modifizierten SEI veranschaulicht. Für diese Untersuchung werden Elektroden vom Typ der in Tabelle 5.6 aufgeführten Elektrodenformulierungen mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % ausgewählt. Die Verwendung des Standardelektrolyten LP30 wird der Zugabe von VC oder FEC in bestimmten Mischungsverhältnissen gegenübergestellt, um den Einfluss auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit dieser Elektroden aufzuzeigen. In Abbildung 5.7 sind die Zyklovoltammogramme des ersten Zyklus der Elektroden bei Einsatz des Standardelektrolyten und bei Zugabe von VC bzw. FEC zu diesem Elektrolyten dargestellt.

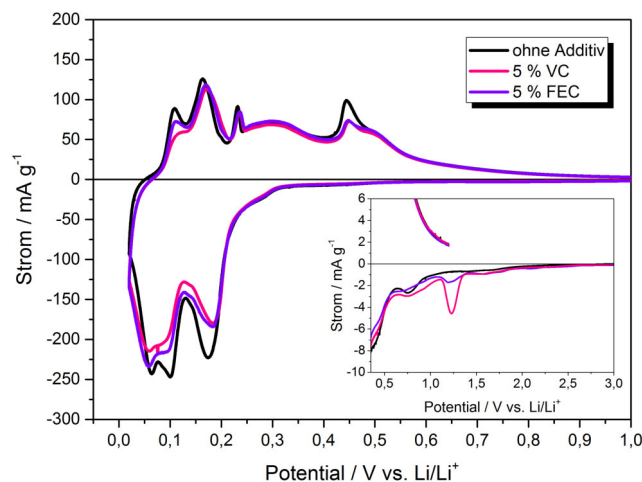


Abbildung 5.7: Zyklovoltammogramme des ersten Zyklus der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten: ohne Additiv = Standardelektrolyt LP30, Zugabe von 5 m-% VC und Zugabe von 5 m-% FEC zum Standardelektrolyten. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Ein reduktiver Strom wird ab einem Potential von weniger als 2,5 V vs. Li/Li⁺ beobachtet. Das schwach ausgeprägte Stromsignal in dem Bereich zwischen 1,5 und 2,0 V vs. Li/Li⁺ kann der Reduktion von Verunreinigungen im Elektrolyten oder der Elektrodenoberfläche, wie beispielsweise Wasser oder Sauerstoff, zugeordnet werden.^[211] Bei Verwendung des Standardelektrolyten ohne Elektrolytadditiv tritt darauf folgend ein reduktiver Strom in einem Potentialbereich zwischen 1,5 und 0,6 V vs. Li/Li⁺ auf, der durch die Zersetzung der Elektrolytlösungsmittel und Leitsalzkomponenten unter Bildung der SEI hervorgerufen wird. Wird dem Elektrolyten das Elektrolytadditiv VC bzw. FEC zugegeben ist ein deutlicher Unterschied in den Zyklovoltammogrammen hinsichtlich der reduktiven Stromsignale in dem Potentialbereich zwischen 1,5 und 0,6 V vs. Li/Li⁺ ersichtlich: Zunächst tritt ein reduktiver Strom bei einem Potential von 1,25 V vs. Li/Li⁺ auf, der der Zersetzung von VC bzw. FEC zugeordnet werden kann.^[212] Erst darauf folgend findet die Zersetzung der weiteren Elektrolytbestandteile statt, was auch hier durch den reduktiven Strom in einem Potentialbereich zwischen 1,2 und 0,6 V vs. Li/Li⁺ verdeutlicht wird. Aufgrund der höheren Reaktivität von VC bzw. FEC gegenüber dem Standardelektrolyten wird dementsprechend zunächst ein Oberflächenfilm aus Zersetzungsprodukten direkt auf der Partikeloberfläche gebildet, der somit als Basis für die weitere SEI-Bildung dient. Sodann wird für alle Elektrolytvariationen in einem Potentialbereich zwischen 0,25 und 0,01 V vs. Li/Li⁺ ein reduktiver Strom beobachtet, der der Lithiierung des Aktivmaterials zugeordnet wird. Dabei überlagern sich die Stromsignale in diesem Potentialbereich, die der Interkalation von Li⁺ in die Graphitstruktur sowie der Lithiierung von Silicium zugeschrieben werden. Demgegenüber kann der auftretende oxidative Strom deutlicher zugeordnet werden: Zunächst findet die Auslagerung von Li⁺ aus der Graphitstruktur in einem Potentialbereich zwischen 0,01 und 0,25 V vs. Li/Li⁺ statt. Darauf folgt innerhalb eines Potentialbereichs zwischen 0,3 und 0,6 V vs. Li/Li⁺ die Delithiierung von Silicium.^[213]

In Abbildung 5.8 ist die Entladekapazität der Silicium-Graphit-Mischelektroden in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten dargestellt. Für die galvanostatische Zyklisierung wird der Prüfplan 1 aus Tabelle 5.4 verwendet.

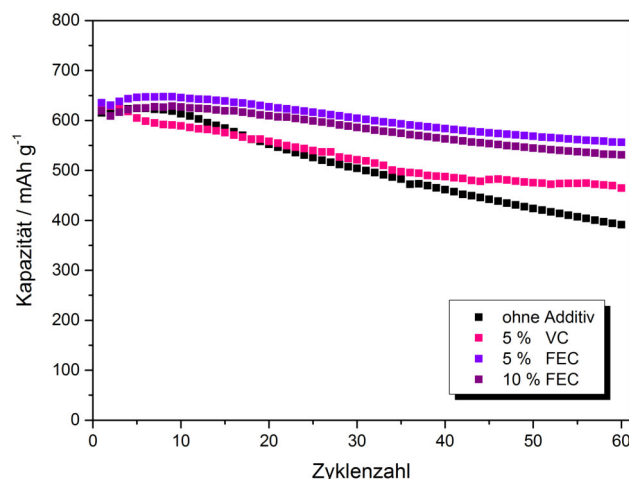


Abbildung 5.8: Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 1 in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten: ohne Additiv = Standardelektrolyt LP30, Zugabe von 5 m-% VC und Zugabe von 5 m-% bzw. 10 m-% FEC zum Standardelektrolyten. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Unabhängig von den verwendeten Elektrolyten werden vergleichbare reversible Kapazitäten der Elektroden im ersten Zyklus beobachtet. Bei der Verwendung des Standardelektrolyten ohne Elektrolytadditiv wird eine erhebliche Degradation der Elektrode innerhalb des Zyklisierungsverlaufs beobachtet. Der Kapazitätsverlust nach 60 Zyklen beträgt hier 36 %. Demgegenüber kann der Kapazitätsverlust bei Zugabe von 5 m-% VC auf 27 % und bei Zugabe von 5 m-% FEC auf 13 % reduziert werden. Die hohe Zyklenbeständigkeit der Elektrode bei Zugabe von FEC ist hier auf die modifizierte SEI während der initialen Lithiierung zurückzuführen. Dabei wird auf der direkten Partikeloberfläche ein flexibler Oberflächenfilm bestehend aus Polycarbonat-Spezies, die teilweise weiter zu funktionellen $-\text{OCO}_2\text{Li}$ -Gruppen umgesetzt wird, gebildet. Der Oberflächenfilm dieser Reaktionsprodukte ruft eine im Vergleich zur Verwendung von VC oder des reinen Standardelektrolyten mechanisch stabilere SEI hervor.^[158] Indes wird bei einer weiteren Erhöhung des FEC-Anteils eine leicht verminderte reversible Kapazität bei gleicher Zyklenbeständigkeit festgestellt. Die Elektrode, die mit dem Elektrolyten mit 10 m-% FEC-Anteil zyklisiert wird, liefert eine im Mittel um 3 % verminderte Kapazität während des Zyklisierungsverlaufs. Bordes et al. demonstrierten bei der Untersuchung des Einflusses des FEC-Anteils in Si/C-Komposit-NCA-Vollzellen ähnliche Ergebnisse.^[214] Die Arbeitsgruppe konnte bei Verwendung von 10 im Vergleich zu 5 m-% FEC-Anteil im

Elektrolyten eine höhere Produktion von LiF während der SEI-Bildung nachweisen. Ein höherer LiF-Anteil führt gleichermaßen zu einer Erhöhung der SEI-Schichtdicke, was den Ladungsaustausch durch die SEI hemmt und somit den Diffusionswiderstand erhöht.^[215] Dies äußert sich in einer im Vergleich geringeren Kapazität der Elektrode aufgrund im Vergleich erhöhter Überspannungsverluste (vgl. Kapitel 5.1.4.3).

5.1.4 Elektrochemische Rahmenbedingungen

5.1.4.1 Unteres Abschaltpotential

Für die Untersuchung des unteren Abschaltpotentials in einem Bereich zwischen 0,005 bis 0,100 V vs. Li/Li⁺ werden Elektroden vom Typ der in Tabelle 5.6 aufgeführten Elektrodenformulierungen mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % ausgewählt. Die galvanostatische Zyklisierung wird nach Prüfplan 3 durchgeführt, der in Tabelle 5.13 dargestellt ist.

Tabelle 5.13: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit unter der Variation des unteren Abschaltpotentials x in einem Bereich zwischen 0,005 bis 0,1 V vs. Li/Li⁺ der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % in einer Dreielektrodenanordnung.

Prüfplan 3						
Formierung	Potentialbereich		0,005 – 0,9 V vs. Li/Li ⁺		$x - 0,9$ V vs. Li/Li ⁺	
			Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4
	Laden (C)	CC	C/20	C/20	C/10	C/10
		CV	1 h, $I < C/20$			
	Entladen (DC)	CC	C/20	C/20	C/10	C/10
		CV	-			
Zyklisierung	Potentialbereich		$x - 0,9$ V vs. Li/Li ⁺			
	Zyklenzahl		500			
	Laden (C)	CC	C/2			
		CV	10 min, $I < C/20$			
	Entladen (DC)	CC	C/2			
		CV	-			

Abbildung 5.9 zeigt die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Datenpunkte der Formierung in Abbildung 5.9a nicht dargestellt.

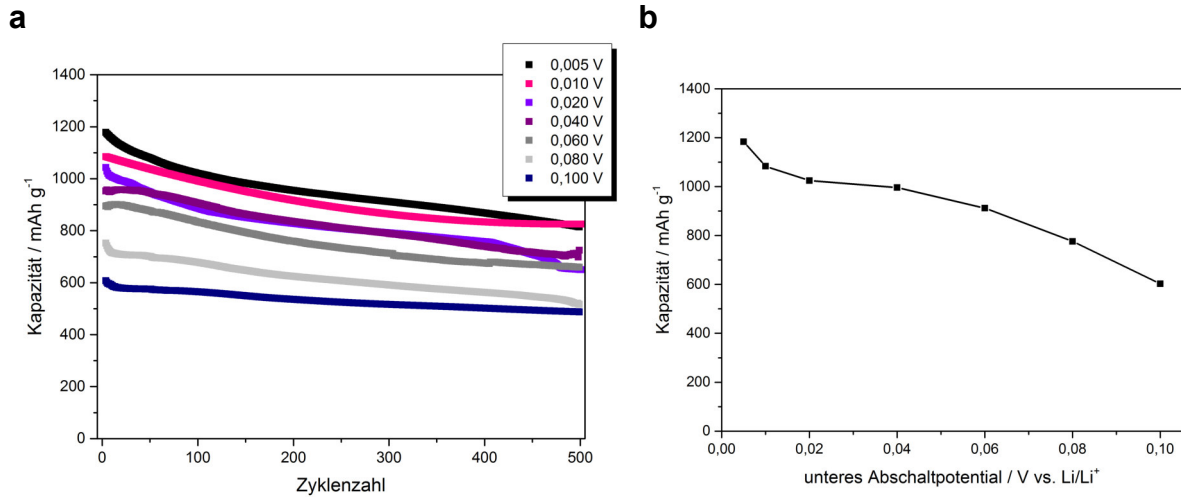


Abbildung 5.9: (a) Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 3 unter Variation des unteren Abschaltpotentials und (b) aus dieser Messung ermittelte spezifische Kapazität nach der Formierung bei entsprechendem unteren Abschaltpotential x . Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Aus Abbildung 5.9 ist ersichtlich, dass das Herabsetzen des unteren Abschaltpotentials einen signifikanten Einfluss auf die Höhe der Kapazität der Elektrode hat. Der Lithiierungsgrad des Aktivmaterials ist demzufolge abhängig vom Wert des unteren Abschaltpotentials. Zudem wird der Wert der Kapazität bei einem korrespondierenden unteren Abschaltpotential in Abhängigkeit und Relation der elektrochemischen Aktivität von Silicium oder Graphit mehr oder weniger beeinflusst (vgl. Abbildung 2.9, 2.15 und 5.7). Wie Abbildung 5.9b verdeutlicht, ist ein Wendepunkt hinsichtlich der Kapazitätzunahme bei einem unteren Abschaltpotential von ca. $0,040 \text{ V vs. Li/Li}^+$ im Kurvenverlauf sichtbar, in dem die Kapazitätzunahme stagniert. Erst nach der weiteren Verminderung Abschaltpotentials und der Überwindung des Wendepunktes steigt die Kapazität weiter an. Dies ist auf die Phasenumwandlung von $a\text{-Li}_x\text{Si}$ in $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ zurückzuführen, die ab einem Potential von $0,050 \text{ V vs. Li/Li}^+$ stattfindet.^[96] Durch Herabsetzen des unteren Abschaltpotentials von $0,100$ auf $0,005 \text{ V vs. Li/Li}^+$ wird die reversible Kapazität nach der Formierung nahezu um 50 % erhöht. Ein ähnliches Resultat

erzielten Eker et al., die unter anderem das untere Abschaltpotential bei der Zyklisierung von Si/C-Komposit-Elektroden zwischen 0,005 und 0,015 V vs. Li/Li⁺ variierten.^[159] Da das untere Abschaltpotential simultan den Lithiierungsgrad des Aktivmaterials bestimmt wird analog dazu der Grad der mechanischen Belastung infolge der Volumenausdehnung während der Lithiierung von Silicium beeinflusst.^[99] Dies spiegelt sich in der Zyklenstabilität der jeweiligen Elektrode wider: Bei einem Abschaltpotential von 0,005 V vs. Li/Li⁺ beträgt der Kapazitätsverlust nach 500 Zyklen 31 %. Demgegenüber kann durch Herabsetzen des unteren Abschaltpotentials auf 0,100 V vs. Li/Li⁺ der Kapazitätsverlust nach 500 Zyklen auf 19 % reduziert werden. Allerdings wird durch das Herabsetzen des unteren Abschaltpotentials gleichermaßen die Energiedichte reduziert, was in Tabelle 5.14 zusammengefasst ist. Dementsprechend muss hinsichtlich der gewünschten Höhe der spezifischen Elektrodenkapazität, der Zyklenbeständigkeit und der Höhe der Energiedichte ein Kompromiss gefunden werden.

Tabelle 5.14: Mittleres Entladepotential und korrespondierende Energiedichte in Abhängigkeit des unteren Abschaltpotentials nach der Formierung bei einer C-Rate von C/2. Die Berechnung der Energiedichte wird nach Formel 2.22 durchgeführt. Die Kapazitätswerte sind dazu der Abbildung 5.9b entnommen.

Unteres Abschaltpotential vs. Li/Li ⁺	Mittleres Entladepotential vs. Li/Li ⁺	Energiedichte nach der Formierung bei C/2
0,005 V	0,427 V	505 Wh·kg ⁻¹
0,010 V	0,437 V	473 Wh·kg ⁻¹
0,020 V	0,438 V	449 Wh·kg ⁻¹
0,040 V	0,441 V	439 Wh·kg ⁻¹
0,060 V	0,457 V	417 Wh·kg ⁻¹
0,080 V	0,479 V	373 Wh·kg ⁻¹
0,100 V	0,520 V	313 Wh·kg ⁻¹

5.1.4.2 Oberes Abschaltpotential

Für die Untersuchung des oberen Abschaltpotentials werden Elektroden vom Typ der in Tabelle 5.6 aufgeführten Elektrodenformulierungen mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % ausgewählt. Die galvanostatische Zyklisierung wird nach Prüfplan 4 durchgeführt, der in Tabelle 5.15 dargestellt ist.

Tabelle 5.15: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit unter der Variation des oberen Abschaltpotentials y in einem Bereich zwischen 0,9 bis 1,5 V vs. Li/Li^+ der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % in einer Dreielektrodenanordnung.

Prüfplan 4						
Formierung	Potentialbereich		0,005 – y V vs. Li/Li^+			
			Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4
	Laden (C)	CC	C/20	C/20	C/10	C/10
		CV	1 h, $I < C/20$			
	Entladen (DC)	CC	C/20	C/20	C/10	C/10
		CV	-			
Zyklisierung	Potentialbereich		0,005 – y V vs. Li/Li^+			
	Zyklenzahl		500			
	Laden (C)	CC	C/2			
		CV	10 min, $I < C/20$			
	Entladen (DC)	CC	C/2			
		CV	-			

In Abbildung 5.10 ist die Zyklenbeständigkeit der Elektroden dargestellt.

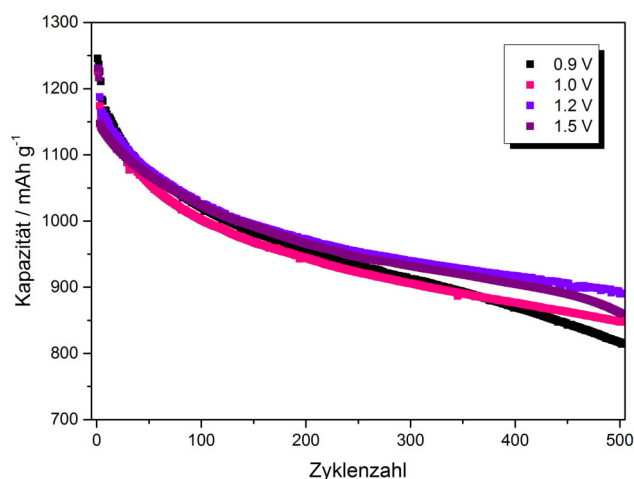


Abbildung 5.10: Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 4 unter Variation des oberen Abschaltpotentials y . Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.

In Abhängigkeit des oberen Abschaltpotentials kann kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der reversiblen Kapazität im ersten Zyklus festgestellt werden. Demgegenüber hat die Wahl des oberen Abschaltpotentials einen Einfluss auf die Zyklenbeständigkeit der Elektrode. Bei Erhöhung des oberen Abschaltpotentials von 0,9 auf 1,0 V vs. Li/Li^+ wird der Kapazitätsverlust nach 500 Zyklen von 35 % auf 31 % reduziert. Die höchste Zyklenbeständigkeit wird bei einem oberen Abschaltpotential von 1,2 V vs. Li/Li^+ beobachtet, wobei der Kapazitätsverlust nach 500 Zyklen 28 % beträgt. Analog dazu werden zudem höhere reversible Kapazitäten ab ca. 200 Zyklen bei steigendem, oberem Abschaltpotential beobachtet. Bei einer weiteren Erhöhung des oberen Abschaltpotentials wird jedoch wiederum ein höherer Kapazitätsverlust von 30 % festgestellt. Die Beobachtungen können durch den grundlegenden Lithierungs/Delithierungs-Mechanismen des Aktivmaterials und der Dynamik der SEI-Bildung erklärt werden. Sowohl Philippe et al. als auch Oumellal et al. konnten nachweisen, dass während der Delithierung bei einem Abschaltpotential von 0,9 bzw. 1,0 V vs. Li/Li^+ die Li-Si-Phase nicht vollständig in α -Si umgewandelt wird und somit Lithium nicht vollständig extrahiert wird.^[109, 216] In Anbetracht der Tatsache einer über den Zyklierungsverlauf kontinuierlich wachsenden SEI und der damit korrespondierenden Zunahme des Elektrodenwiderstandes, ist demzufolge ein höheres oberes Abschaltpotential notwendig, um eine vergleichbare reversible Kapazität zu erhalten. Dementsprechend wird ab ca. 200 Zyklen eine höhere Kapazität bei steigendem, oberem Abschaltpotential erhalten. Bryngelsson et al. untersuchten die Dynamik der SEI am Beispiel von Graphitelektroden und zeigten, dass die SEI an der Partikeloberfläche im lithiierten Zustand eine größere Menge LiF enthält als im delithiierten Zustand.^[217] In Anlehnung daran konnten Zampardi et al. durch fundamentale Untersuchungen hinsichtlich der SEI-Bildung und Elektrolytbeständigkeit mit Elektrolyten auf Basis organischer Carbonate die partielle Oxidation und Auflösung der SEI in einem Potentialbereich zwischen 1,0 und 3,0 V vs. Li/Li^+ nachweisen.^[218] Somit kann davon ausgegangen werden, dass die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur einerseits durch die vollständigere Extraktion von Lithium und andererseits durch die Schichtdickenabnahme und Destabilisierung der SEI durch einen geringeren LiF-Anteil während der Delithierung, bei einem oberen Abschaltpotential von 1,5 V vs. Li/Li^+ maßgeblich beeinträchtigt wird. Dies wird durch den höheren Kapazitätsverlust bei diesem oberen Abschaltpotential verdeutlicht.

5.1.4.3 Stromdichte

Zur Untersuchung der Kinetik während der Lithiierung/Delithiierung von Silicium-Graphit-Mischelektroden werden Elektroden vom Typ der in Tabelle 5.6 aufgeführten Elektrodenformulierungen mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 30 % / 70 % ausgewählt. Die galvanostatische Zyklisierung wird nach Prüfplan 5 bzw. 6 in zwei unterschiedlichen Experimenten durchgeführt. Im Experiment 1 wird nach der Formierung die C-Rate beim Laden konstant bei C/5 belassen und beim Entladen von C/5 bis 10C variiert. Demgegenüber wird im Experiment 2 nach der Formierung die C-Rate sowohl beim Laden als auch beim Entladen äquivalent zueinander von C/5 bis 10C variiert (vgl. Tabelle 5.16 und 5.17). Dabei repräsentiert die C-Rate die korrespondierende Stromdichte bzw. den spezifischen Strom bezogen auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode.

Tabelle 5.16: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Hochstromfähigkeit der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 30 % / 70 % in einer Dreielektrodenanordnung (Experiment 1).

Potentialbereich			Prüfplan 5							
			0,1 – 0,9 V vs. Li/Li ⁺							
Formierung	Laden (C)	CC	Zyklus 1				Zyklus 2			
		CV	C/20				C/10			
	Entladen (DC)	CC	1 h, I < C/20				1 h, I < C/20			
		CV	C/20				C/10			
		CC	15 min, I < C/20				15 min, I < C/20			
Zyklisierung	Zyklenzahl		10	5	5	5	5	5	5	5
	Laden (C)	CC	C/5							
		CV	-	-	-	-	-	-	-	-
	Entladen (DC)	CC	C/5	C/2	1C	2C	3C	5C	10C	C/5
		CV	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5.17: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Hochstromfähigkeit der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 30 % / 70 % in einer Dreielektrodenanordnung (Experiment 2).

			Prüfplan 6							
Potential- bereich			0,1 – 0,9 V vs. Li/Li ⁺							
Formierung					Zyklus 1				Zyklus 2	
	Laden (C)	CC	C/20				C/10			
		CV	1 h, I < C/20				1 h, I < C/20			
	Entladen (DC)	CC	C/20				C/10			
		CV	15 min, I < C/20				15 min, I < C/20			
Zyklisierung	Zyklenzahl		10	5	5	5	5	5	5	5
	Laden (C)	CC	C/5	C/2	1C	2C	3C	5C	10C	C/5
		CV	-	-	-	-	-	-	-	-
	Entladen (DC)	CC	C/5	C/2	1C	2C	3C	5C	10C	C/5
		CV	-	-	-	-	-	-	-	-

In Abbildung 5.11 ist die Entladekapazität und die Polarisierung der Silicium-Graphit-Mischelektroden in Abhängigkeit des unterschiedlichen Lade- und Entladeverhaltens als Funktion der C-Rate dargestellt.

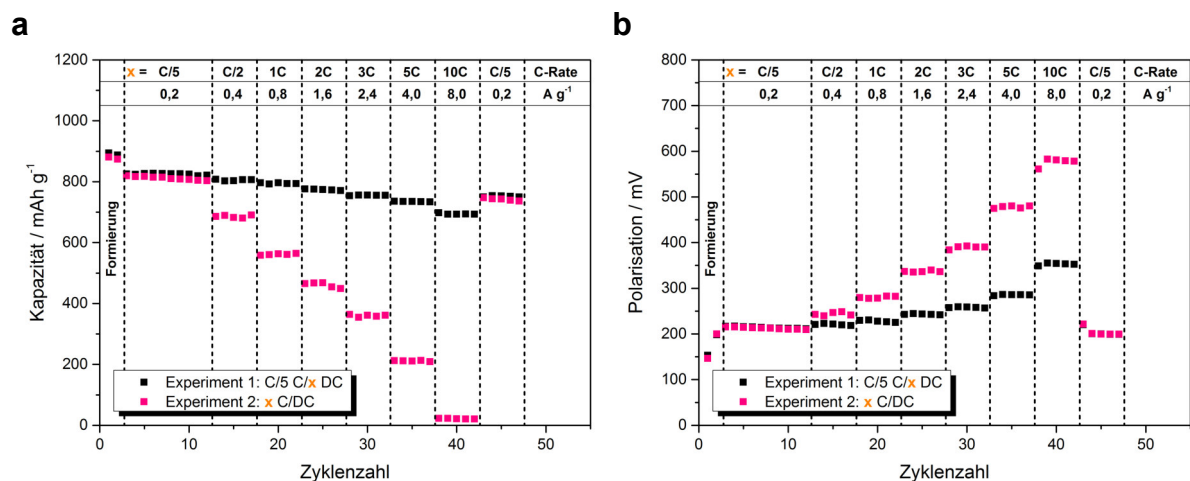


Abbildung 5.11: (a) Spezifische Entladekapazität und (b) Polarisierung der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 30 % / 70 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 5 bzw. 6 unter Variation der C-Rate. Die spezifische Kapazität bzw. der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel 0,6 mg·cm⁻² beträgt.

Wie die Ergebnisse aus Experiment 1 zeigen, findet lediglich eine geringe Kapazitätsabnahme bei Erhöhung der C-Rate statt, wenn die C-Rate beim Laden moderat gewählt wird (vgl. Abbildung 5.11a). Der Kapazitätsverlust beträgt hier bei einer C-Rate von 10C 22 % bezogen auf die reversible Kapazität nach der Formierung. Demgegenüber ist ein deutlicher Kapazitätsverlust von bis zu 97 % in Experiment 2 zu beobachten, wenn die C-Rate beim Laden und Entladen äquivalent zueinander erhöht wird. Daraus kann abgeleitet werden, dass der kinetisch limitierende Prozess die Lithiierung des Aktivmaterials ist. Diese Tendenz wird durch die Betrachtung der Polarisierung in Abbildung 5.11b im Vergleich dieser beiden Experimente bestätigt. Die erheblich höheren Werte in Abhängigkeit der C-Rate im Experiment 2 verdeutlichen, dass der Lithiierungs- im Gegensatz zum Delithiierungsmechanismus stärker kinetisch gehemmt ist. Dementsprechend ist diese Siliciumelektrode aufgrund der auftretenden Überspannungsverluste nicht schnellladefähig. Wang et al. bestätigen diese Schlussfolgerung mit Untersuchungen an verschiedenen Aktivmaterialien hinsichtlich der Einflussfaktoren auf die elektrochemische Elektrodenkinetik.^[219] Während des Ladungsaustauschs an der Phasengrenze Elektrolyt/SEI/Aktivmaterial beeinflussen sich die Mechanismen bei der Diffusion der Li^+ im Elektrolyten, der Migration der Li^+ durch die SEI, der Diffusion der Li^+ im Aktivmaterial sowie bei der elektrochemischen Reaktion gegenseitig. Einerseits nehmen Diffusionswiderstände infolge der SEI-Bildung und während des Lithiierungsverlaufs bei der Migration der Li^+ durch die SEI zu, andererseits nehmen Diffusionswiderstände aufgrund der Volumenausdehnung des Aktivmaterials und des zunehmenden Lithiierungsgrades bei der Diffusion von Li^+ innerhalb der Aktivmaterialpartikel ab.^[63] Gleichzeitig wird der Elektronentransport infolge der Volumenänderung innerhalb des Leitfähigkeitsnetzwerks und dessen Anbindung an den Stromabnehmer gehemmt.^[220] Entscheidend für den im Experiment beobachteten Effekt ist zusätzlich die Tatsache, dass die Leitfähigkeit der Elektrodenkomponenten höher ist, als die des Elektrolyten.^[221] Dementsprechend bildet sich im Elektrolyt ein Konzentrationsprofil hinsichtlich der Li^+ -Konzentration aus. Pollard et al. konnten am Beispiel der Lithium-Aluminium-Eisensulfid-Batterie zeigen, dass die Länge der Reaktionsfront mit steigender Stromdichte abnimmt und somit die Polarisierung ansteigt.^[222] Aus diesem Grund wird das untere Abschaltpotential schon erreicht und demzufolge der Lithiierungsvorgang messtechnisch unterbrochen, bevor das Aktivmaterial vollständig lithiiert ist. Das Ergebnis ist eine entsprechend geringe Entladekapazität nach diesem Zyklus. Faktoren die diese

Mechanismen während des Ladungsaustauschs beeinflussen sind weiterhin die Aktivmaterialpartikelgröße, die Porengröße und Porenstruktur von Aktivmaterial und Elektrodenstruktur sowie die Anbindung der Aktivmaterialpartikel in der Elektrodenstruktur und an den Stromabnehmer.^[219] Zudem spielt die Dynamik der Elektrodenmorphologie während der Lithiierung/Delithiierung sowie die damit verbundene SEI-Bildung und deren Konsequenzen eine weitere entscheidende Rolle (vgl. Kapitel 2.3.2).

5.1.5 Modifikation des Aktivmaterials

5.1.5.1 Si/C-Komposit Pyro-Si/C

Zur Bewertung der elektrochemischen Reaktionsmechanismen des Si/C-Komposits Pyro-Si/C sind exemplarisch dafür in Abbildung 5.12 Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen der aus Tabelle 5.18 hergestellten Elektrode mit Pyro-Si/C_A dargestellt.

Tabelle 5.18: Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Si/C-Komposite Pyro-Si/C_A, B und C (% = Massenanteil).

Aktivmaterial		Binder		Ruß	Lösungsmittel	Feststoffanteil
80 %	Pyro-Si/C_A,B,C	15 %	PAA	5 %	Ethanol / Wasser (85 % / 15 %)	20 %

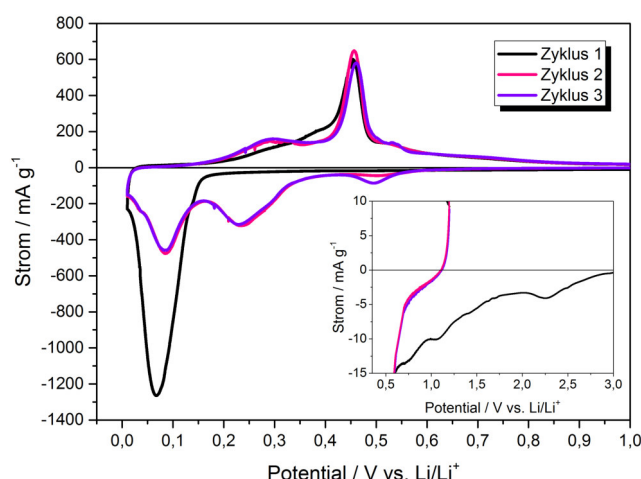


Abbildung 5.12: Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit Pyro-Si/C_A. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.

Im ersten Zyklus wird ein reduktiver Strom ab einem Potential von weniger als 3,0 V vs. Li/Li^+ beobachtet. In Analogie zu den Ausführungen in Kapitel 5.1.3 können hier die reduktiven Stromsignale in dem Bereich zwischen 0,6 und 2,5 V vs. Li/Li^+ der Reduktion von Verunreinigungen im Elektrolyten oder der Elektrodenoberfläche und der Zersetzung der Elektrolytlösungsmittel und Leitsalzkomponenten unter Bildung der SEI zugeordnet werden.^[202, 203] Ein ausgeprägtes Stromsignal in einem Potentialbereich zwischen 0,15 und 0,01 V vs. Li/Li^+ kennzeichnet darauffolgend die Lithiierung des Aktivmaterials. Dabei überlagern sich die Stromsignale in diesem Potentialbereich, die sowohl für die Einlagerung von Li^+ in die Kohlenstoffmatrix als auch die Lithiierung von Silicium verantwortlich sind.^[223] In einem Potentialbereich zwischen 0,2 und 0,6 V vs. Li/Li^+ wird ein oxidativer Strom beobachtet, der durch die Delithiierung des Aktivmaterials hervorgerufen wird.^[224] Die Zyklovoltammogramme des zweiten und dritten Zyklus unterscheiden sich demgegenüber deutlich von dem des ersten Zyklus. Zunächst wird beobachtet, dass sich die Reduktion des Aktivmaterials nun auf drei verschiedene Potentialbereiche aufteilt. Diese Bereiche sind durch ausgeprägte reduktive Stromsignale bei Potentialen von 0,50, 0,23 und 0,08 V vs. Li/Li^+ gekennzeichnet. Der Grund dafür ist die Amorphisierung während der initialen Lithiierung/Delithiierung von Silicium und die korrespondierende Umwandlung der kristallinen Phase $c\text{-Si}$ in die amorphe Phase $a\text{-Li}_x\text{Si}$, die kristalline Phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ bzw. die Rückreaktion zu $a\text{-Si}$ (vgl. Kapitel 2.3.1).^[225] Pollak et al. untersuchten den elektrochemischen Reaktionsmechanismus am Beispiel von Siliciumdünnschichten in einem amorphen Ausgangszustand und berichten ebenfalls von einem dritten reduktiven Stromsignal bei ca. 0,4 V vs. Li/Li^+ , das allerdings im darauffolgenden Zyklus nicht wieder erscheint. Die Autoren erklären dies durch eine teilweise irreversible Einlagerung von Li^+ in die Li-Si -Verbindung, hervorgerufen einerseits durch die Beschädigung der Elektrodenstruktur während der Lithiierung infolge der Volumenausdehnung und andererseits durch die Reaktion von Li^+ an Defektstellen der aufgebrochenen Si-Si -Verbindungen, die daraufhin elektrochemisch inaktiv sind.^[226] Bei den hier gezeigten Ergebnissen ist ersichtlich, dass das reduktive Stromsignal bei 0,50 V vs. Li/Li^+ im Zyklus 3 im Vergleich zum Zyklus 2 deutlicher ausgeprägt ist. Offensichtlich ist hier die Elektrodenstruktur im Vergleich zu den Resultaten von Pollak et al. aufgrund des modifizierten Aktivmaterials insofern optimiert, dass die elektrochemische Anbindung von Silicium und somit die Reversibilität des Aktivmaterials während der Amorphisierung infolge der Lithiierung/Delithiierung

signifikant erhöht werden kann. Weiterhin kann abgeleitet werden, dass die Formierung und damit die Amorphisierung von Silicium, nicht vollständig während der initialen Lithiierung/Delithiierung stattfindet, sondern mindestens einen weiteren Zyklus in Anspruch nimmt. In Analogie zum ersten Zyklus wird in einem Potentialbereich zwischen 0,2 und 0,6 V vs. Li/Li⁺ ein oxidativer Strom beobachtet, der gleichermaßen der Delithiierung des Aktivmaterials zugeordnet wird. Es können ebenfalls drei verschiedene Potentialbereiche identifiziert werden, die durch ausgeprägte oxidative Stromsignale bei Potentialen von 0,29, 0,45 und 0,53 V vs. Li/Li⁺ gekennzeichnet sind und sich im Vergleich zum ersten Zyklus deutlicher voneinander abgrenzen. Dies ist weiterhin die Folge der Amorphisierung von Silicium und wird hier durch die Phasenumwandlung von α -Li_xSi zu α -Si hervorgerufen.^[142] Es findet also im Vergleich zur initialen Lithiierung/Delithiierung aufgrund des elektrochemischen Reaktionsmechanismus von Silicium und den damit verbundenen Phasenumwandlungen eine Verschiebung der Reduktionspotentiale zu höheren und der Oxidationspotentiale zu niedrigeren Werten statt. Die Polarisation nimmt nach der Formierung der Elektrode dementsprechend ab.

Abbildung 5.13 zeigt die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung der Elektroden mit Pyro-Si/C_A nach Prüfplan 7 bzw. 8 (vgl. Tabelle 5.19 und 5.20).

Tabelle 5.19: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.

Prüfplan 7				
Potentialbereich	0,01 – 1,2 V vs. Li/Li ⁺			
Formierung			Zyklus 1	Zyklus 2
	Laden (C)	CC	C/20	C/10
		CV	1 h, I < C/20	
	Entladen (DC)	CC	C/20	C/10
		CV	15 min, I < C/20	
	Zyklenzahl		500	
Zyklisierung	Laden (C)	CC	C/2	
		CV	10 min, I < C/20	
	Entladen (DC)	CC	C/2	
		CV	15 min, I < C/20	

Tabelle 5.20: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Hochstromfähigkeit der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.

Potential- bereich			Prüfplan 8							
			0,01 – 1,2 V vs. Li/Li ⁺							
			Zyklus 1				Zyklus 2			
Formierung	Laden (C)	CC	C/20				C/10			
		CV	1 h, I < C/20				1 h, I < C/20			
	Entladen (DC)	CC	C/20				C/10			
		CV	15 min, I < C/20				15 min, I < C/20			
Zyklisierung	Zyklenzahl		10	10	10	10	10	10	10	28
	Laden (C)	CC	C/5	C/2	1C	2C	3C	5C	10C	C/2
		CV	-	-	-	-	-	-	-	-
	Entladen (DC)	CC	C/5	C/2	1C	2C	3C	5C	10C	C/2
		CV	-	-	-	-	-	-	-	-

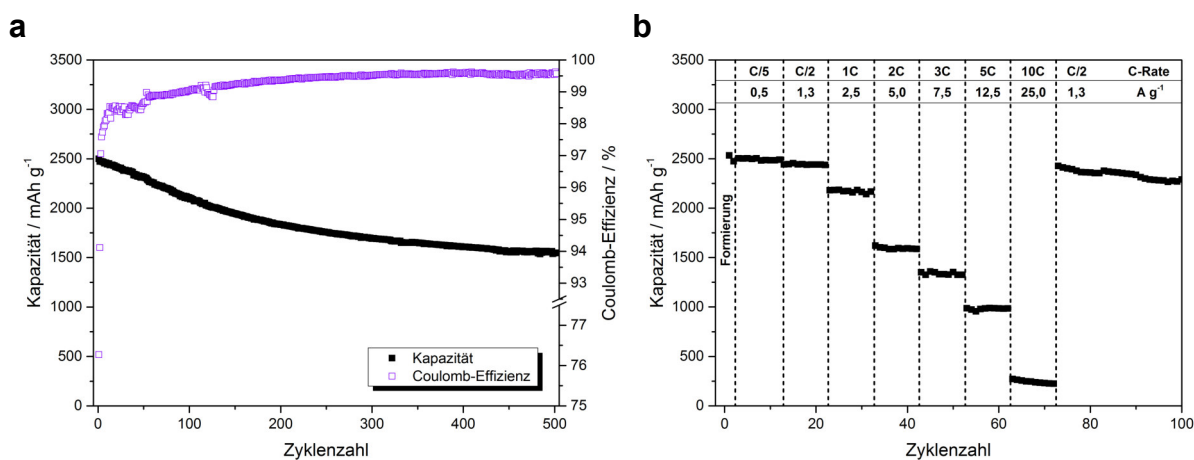


Abbildung 5.13: Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit Pyro-Si/C_A bei der galvanostatischen Zyklisierung nach (a) Prüfplan 7 und (b) Prüfplan 8. Die spezifische Kapazität bzw. der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel 0,3 mg·cm⁻² beträgt.

Aus Abbildung 5.13a geht hervor, dass das Aktivmaterial eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von 2500 mAh·g⁻¹ liefert. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch ermittelten Wert auf Grundlage der thermogravimetrischen Analyse

(vgl. Tabelle 4.6) und verdeutlicht, dass das im Komposit enthaltenen Silicium vollständig elektrochemisch aktiv ist. Nach 500 Zyklen sinkt die Kapazität aufgrund der Elektroden-degradation auf $1547 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, was einem Kapazitätsverlust von 38 % entspricht. Die Effizienz des ersten Zyklus beträgt 76,3 % und im weiteren Zyklisierungsverlauf im Mittel 99,3 %. Aufgrund von Überspannungsverlusten ist eine signifikante Kapazitätsabnahme auf 87 % erst ab einer C-Rate von 1C zu beobachten (vgl. Abbildung 5.13b). Bei einer C-Rate von 5C wird demgegenüber noch eine Kapazität von $988 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ erreicht, was 40 % der reversiblen Kapazität des ersten Zyklus entspricht. Im Vergleich zu den Arbeiten von Feng et al., die ein Si/C-Komposit mittels chemischer Gasphasenabscheidung mit einem vergleichbaren Si-Massenanteil synthetisierten, konnte bei dem hier vorgestellten Aktivmaterial eine leicht höhere Effizienz des ersten Zyklus sowie eine deutlich höhere Zyklenbeständigkeit demonstriert werden.^[152] Nach 100 Zyklen beträgt hier der Kapazitätsverlust nur 16 % im Vergleich zu 23 %. Bei dieser beispielhaft aufgeführten Literaturstelle beträgt zudem der spezifische Strom während des Langzeittests lediglich $0,3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, wohingegen hier ein deutlich höherer Strom von $1,3 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ anliegt. Dadurch wird zusätzlich die gute elektrochemische Leistungsfähigkeit der Elektrode verdeutlicht.

Zur Untersuchung des Einflusses der spezifischen Oberfläche des Aktivmaterials auf die Reversibilität einer Elektrode, wird durch Modifikation der Materialsynthese vergleichbare Si/C-Komposite mit unterschiedlich hoher spezifischer Oberfläche hergestellt und analysiert (vgl. Kapitel 4.1.1). In Tabelle 5.21 sind die Aktivmaterialien mit entsprechender spezifischer Oberfläche und resultierender Effizienz während der galvanostatischen Zyklisierung der Elektroden zusammengefasst.

Tabelle 5.21: Zusammenfassung der resultierenden Effizienz der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Pyro-Si/C_A, B und C in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.

Aktivmaterial	Spezifische Oberfläche (BET)	Effizienz des ersten Zyklus	Gemittelte Effizienz im weiteren Zyklisierungsverlauf
Pyro-Si/C_A	$20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	76,3 %	99,3 %
Pyro-Si/C_B	$65 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	72,4 %	99,4 %
Pyro-Si/C_C	$94 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	66,7 %	99,3 %

Bei Erhöhung der spezifischen Oberfläche des Aktivmaterials wird eine Verminderung der Effizienz des ersten Zyklus beobachtet, was gleichbedeutend einer Verminderung der Reversibilität der Elektrode entspricht. Zudem wird festgestellt, dass die Effizienz im weiteren Zyklierungsverlauf sich in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche nicht voneinander unterscheidet. Daraus kann geschlossen werden, dass die SEI-Bildung vornehmlich im ersten Zyklus stattfindet und danach unabhängig von der Größe der spezifischen Oberfläche nahezu stabil ist. Demgegenüber werden die irreversiblen Ladungsmengenverluste während des ersten Zyklus mit der SEI-Bildung, hervorgerufen durch Nebenreaktionen der Elektrodenoberfläche mit dem Elektrolyten, korreliert. Smith et al. zeigten anhand von Graphitelektroden eine Erhöhung der irreversiblen Ladungsmengenverluste und Verminderung der Effizienz bei einem Rußanteil von 7 im Vergleich zu 4 % in den Elektroden, was durch die Erhöhung der spezifischen Elektrodenoberfläche durch den höheren Rußanteil erklärt wurde.^[227, 228]

5.1.5.2 Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO

In Abbildung 5.14 sind die Zyklovoltammogramme der aus Tabelle 5.22 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit Si-rGO zur Bewertung der elektrochemischen Reaktionsmechanismen dargestellt.

Tabelle 5.22: Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Si/C-Komposite Si-rGO und Si-CNT-rGO (% = Massenanteil).

Aktivmaterial		Binder		Ruß	Lösungsmittel	Feststoffanteil
80 %	Si-rGO	15 %	PAA	5 %	Ethanol / Wasser (85 % / 15 %)	18 %
80 %	Si-CNT-rGO	15 %		5 %		10 %

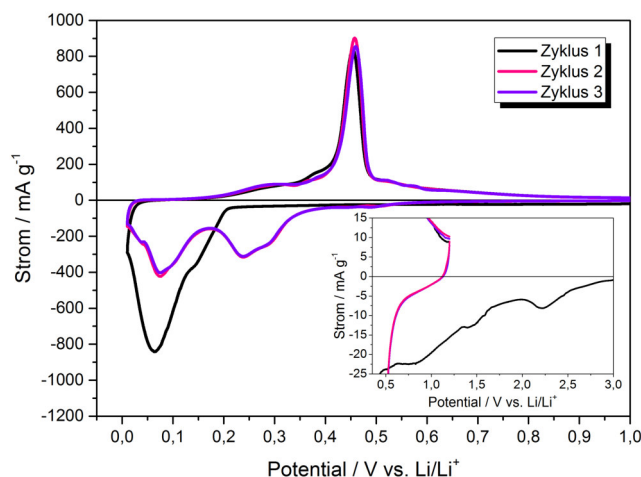


Abbildung 5.14: Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit Si-rGO. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

In Analogie zu den Ausführungen in Kapitel 5.1.5.1 gelten die dort dargelegten Erläuterungen hinsichtlich der auftretenden reduktiven und oxidativen Stromsignale für die hier aufgenommenen Zyklovoltammogramme.^[229, 230] Im Vergleich dazu kann während der initialen Lithiierung ein geringer Unterschied in einem Potentialbereich von 0,2 bis 0,1 V vs. Li/Li^+ festgestellt werden. Das sich hier abgrenzende, breitere reduktive Stromsignal lässt dabei auf die elektrochemische Aktivität des reduzierten Graphenoxids schließen. Einerseits findet die Interkalation von Li^+ zwischen einzelnen Graphenschichten statt. Andererseits können Li^+ auf den Oberflächen des reduzierten Graphenoxids oder an Defektstellen, wie beispielsweise Poren, teilweise reversibel oder irreversibel adsorbiert werden.^[231]

Zur Untersuchung des Einflusses der elektrochemischen Anbindung der Siliciumpartikel innerhalb des Si/C-Komposits wird das Ausgangsmaterial Si-rGO modifiziert. Dabei werden CNT direkt an die Siliciumpartikel kovalent angebunden und als Si-CNT-Hybride auf der Oberfläche des reduzierten Graphenoxids angeordnet (vgl. Kapitel 4.1.1). Die Unterschiede hinsichtlich der Zyklenbeständigkeit der Elektroden mit diesen Materialien während der galvanostatischen Zyklierung nach Prüfplan 7 (vgl. Tabelle 5.19) sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

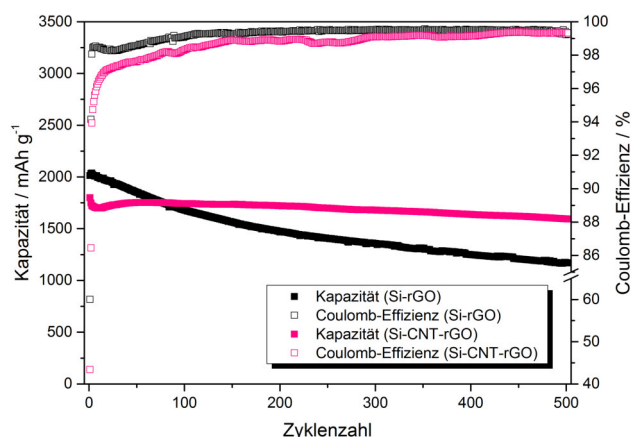


Abbildung 5.15: Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Das Aktivmaterial Si-rGO liefert eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $2013 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Demgegenüber erreicht das Aktivmaterial Si-CNT-rGO eine Kapazität von $1800 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. Die Verminderung der Kapazität im Fall von Si-CNT-rGO ist hier auf den im Vergleich geringeren Si-Massenanteil im Si/C-Komposit zurückzuführen (vgl. Tabelle 4.6). Weiterhin wird durch die gute Übereinstimmung mit dem theoretisch ermittelten Wert verdeutlicht, dass das im Komposit enthaltenen Silicium vollständig elektrochemisch aktiv ist. Der Unterschied der beiden Aktivmaterialien wird zunächst durch den Vergleich hinsichtlich der Zyklenbeständigkeit deutlich: Nach 500 Zyklen sinkt die Kapazität der Elektrode mit Si-rGO aufgrund der Elektrodendegradation auf $1169 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, was einem Kapazitätsverlust von 42 % entspricht. Die Effizienz des ersten Zyklus beträgt 60,0 % und im weiteren Zyklisierungsverlauf im Mittel 99,3 %. Demgegenüber sinkt die Kapazität der Elektrode mit Si-CNT-rGO nach 500 Zyklen auf $1593 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, was hier einem Kapazitätsverlust von lediglich 12 % entspricht. Dabei beträgt die Effizienz im ersten Zyklus 43,4 % und im weiteren Zyklisierungsverlauf im Mittel 98,7 %. Offensichtlich findet aufgrund der stetigen Volumenänderung im Fall von Si-rGO während der Lithiierung/Delithiierung eine Beschädigung der Verbindung zwischen den Siliciumpartikeln und der Oberfläche des reduzierten Graphenoxids statt, resultierend in einer stärkeren Elektrodendegradation. Erst durch die Modifikation der Siliciumpartikel mit CNT kann hier eine deutlich mechanisch flexiblere Verbindung zur Oberfläche des reduzierten Graphenoxids hervorgerufen werden. Diese Schlussfolgerung

wird durch die Arbeiten von Epur et al. bestätigt, die durch Einsatz von Si-CNT-Hybriden die Zyklenbeständigkeit von Siliciumelektroden im Vergleich zum Einsatz von Elektroden mit nicht-modifiziertem Silicium signifikant erhöhen konnten.^[232] Die im Vergleich deutlich höheren irreversiblen Ladungsmengenverluste während der initialen Lithiierung von Si-CNT-rGO können einerseits mit dem höheren C-Massenanteil und der dadurch resultierenden, um 46 % größeren spezifischen Oberfläche des Si/C-Komposits erklärt werden (vgl. Tabelle 4.4 und Kapitel 5.1.5.1). Andererseits wird hier durch den höheren C-Massenanteil der Effekt höherer irreversibler Ladungsmengenverluste vornehmlich während der initialen Lithiierung – als auch im Zyklierungsverlauf – durch die Anwesenheit der CNT und des höheren Anteils reduzierten Graphenoxids signifikant verstärkt.^[231] Nobili et al. berichten von hohen irreversiblen Ladungsmengenverlusten während der initialen Lithiierung einer Sn/C-Komposit-Elektrode, die durch die Reaktion von Li^+ an Defektstellen und Poren der Kohlenstoffoberfläche hervorgerufen werden.^[233]

Abbildung 5.16 stellt die Ergebnisse zur Bewertung der Hochstromfähigkeit nach Prüfplan 8 (vgl. Tabelle 5.20) hinsichtlich der Kapazität und der Polarisierung der Elektroden dar. Zusätzlich sind die Lade- und Entladekurven in Abhängigkeit der C-Rate abgebildet.

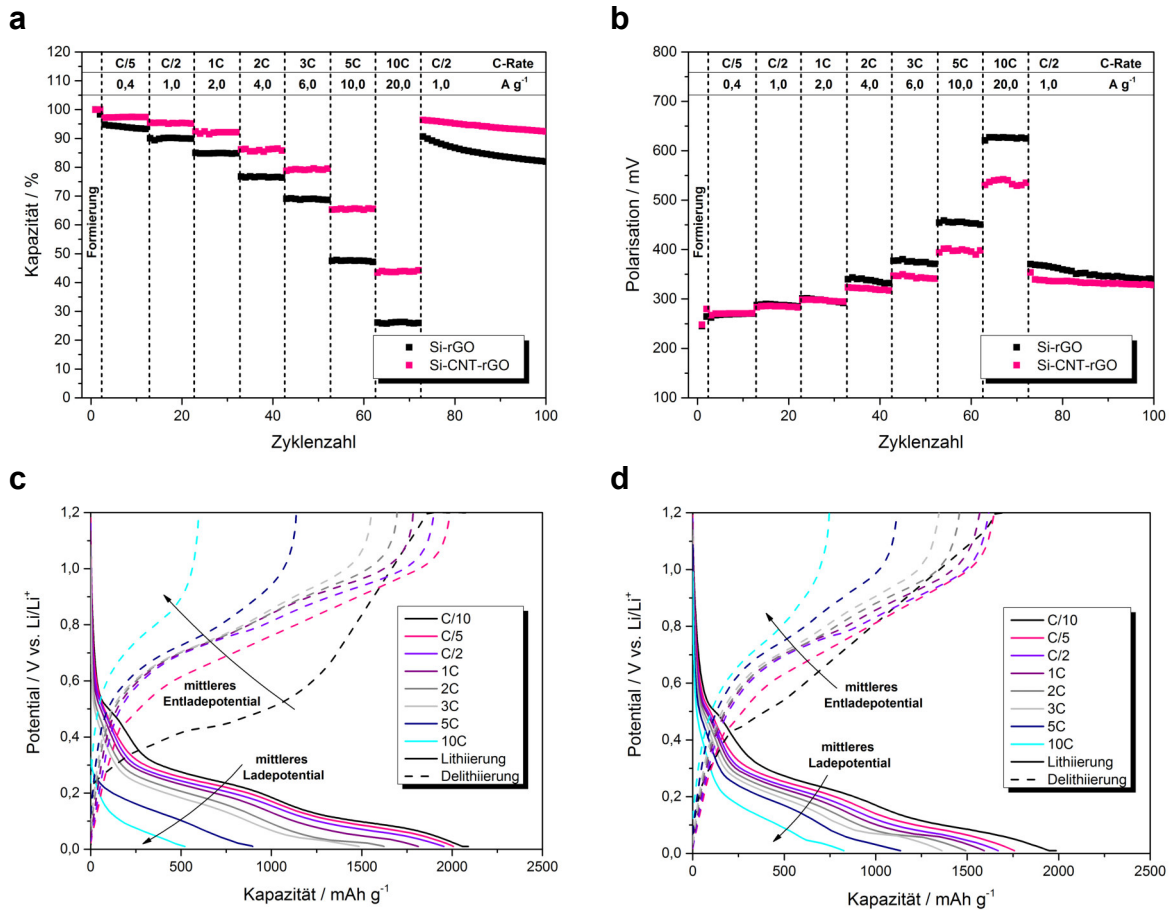


Abbildung 5.16: (a) Normierte Entladekapazität und (b) Polarisation der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 8 sowie die zu diesen Elektroden dazugehörigen Lade- und Entladekurven in Abhängigkeit der C-Rate (nach der Formierung) mit Si/C-Komposit (c) Si-rGO und (d) Si-CNT-rGO. Der (hier gemittelte) spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Aufgrund der unterschiedlich hohen reversiblen Kapazitäten der Si/C-Komposite Si-rGO und Si-CNT-rGO wird in Abbildung 5.16a die Kapazität für den direkten Vergleich normiert und prozentual aufgetragen. 100 % entspricht dabei den oben aufgeführten reversiblen Kapazitäten des ersten Zyklus für das jeweilige Aktivmaterial. Abbildung 5.16a zeigt, dass eine Kapazitätsabnahme beider Elektroden bei einer Erhöhung der C-Rate festgestellt wird. Im direkten Vergleich der Aktivmaterialien wird jedoch deutlich, dass bei äquivalenter C-Rate die Kapazität der Elektrode mit Si-rGO um 2,5 % (C/5) bis zu 40 % (10C) gegenüber der Elektrode mit Si-CNT-rGO vermindert ist. Abbildung 5.16b stellt zusätzlich die während der galvanostatischen Zyklisierung resultierende Polarisation der Elektroden dar. Die Polarisation der Elektrode mit Si-rGO ist ab einer C-Rate von 2C um 5,2 % bis zu 16,9 % (10C) gegenüber der Elektrode mit Si-CNT-rGO bei äquivalenter

C-Rate erhöht. Die im Vergleich verminderte reversible Kapazität und erhöhte Polarisation bei höherer C-Rate sind die Folgen der kinetischen Limitierung der Elektrodenprozesse und die dadurch verursachten höheren Überspannungsverluste der Elektrode mit Si-rGO (vgl. Kapitel 5.1.4.3). Das Ausmaß dieser kinetischen Limitierung wird zudem durch die Profilausbildung der Lade- und Entladekurven verdeutlicht (vgl. Abbildung 5.16c und d). Die Zunahme der Polarisation wird hier durch die Verschiebung der mittleren Ladepotentiale zu niedrigeren und der mittleren Entladepotentiale zu höheren Werten bei Zunahme der C-Rate hervorgerufen. Im Vergleich der beiden Aktivmaterialien fällt zudem auf, dass die Verschiebung sowohl der mittleren Lade- als auch der mittleren Entladepotentiale in Abhängigkeit der C-Rate bei der Elektrode mit Si-CNT-rGO wesentlich moderater als bei der Elektrode mit Si-rGO ausfällt. Die einzelnen Kurven liegen hier wesentlich enger beieinander.

Aus diesen Ergebnissen kann folglich abgeleitet werden, dass die Modifikation der Siliciumpartikel mit CNT und der flexibleren und optimierten Anbindung an die Oberfläche des reduzierten Graphenoxids gleichermaßen zu einer Verbesserung der elektrochemischen Anbindung der Siliciumpartikel innerhalb des Si/C-Komposits und des gesamte elektrischen und ionischen Leitfähigkeitsnetzwerks innerhalb der Elektrodenstruktur führt. Um diese Annahme weiter zu festigen, werden die Elektroden in Abhängigkeit der Zyklenzahl mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie analysiert. Dazu werden während der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 (vgl. Tabelle 5.19) Impedanzspektren aufgenommen. In Abbildung 5.17 ist zunächst die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Frequenz dieser Impedanzspektren sowie das aus der DRT-Analyse abgeleitete Ersatzschaltbild aufgeführt.

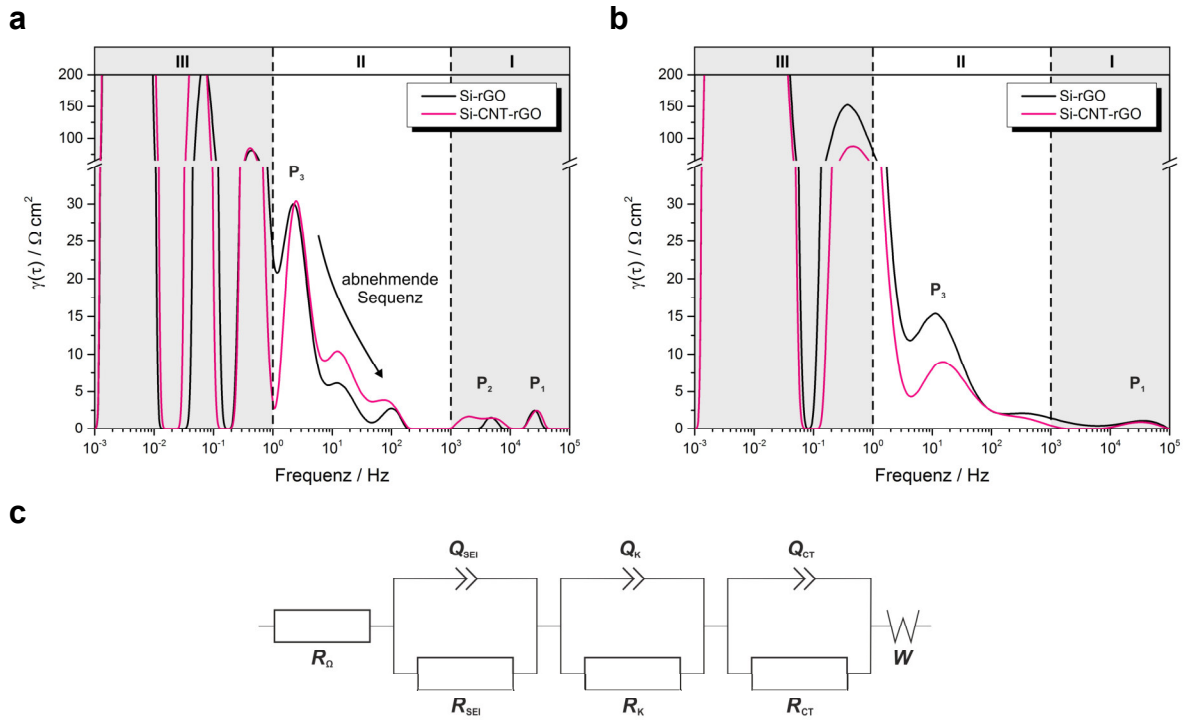


Abbildung 5.17: DRT-Analyse der Impedanzspektren der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7: (a) nach der Formierung und (b) nach weiteren 100 Zyklen. (c) Das für die Simulation und Interpretation der Impedanzspektren abgeleitete Ersatzschaltbild in Übereinstimmung mit Guo et al.^[235]

Aus Abbildung 5.17a und b ist ersichtlich, dass die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten in drei verschiedenen Frequenzbereichen ausgeprägt ist, die sich voneinander abgrenzen lassen. Im Bereich I zeigt die Verteilungsdichtefunktion zunächst zwei voneinander abgrenzbare ausgeprägte Maxima bei einer charakteristischen Frequenz von 30 kHz (P_1) bzw. 5 kHz (P_2), denen jeweils ein RQ-Element (P_1 (R_{SEI} , Q_{SEI}), P_2 (R_K , Q_K)) zugeordnet wird (vgl. Abbildung 5.17a). In Abbildung 5.17b ist demgegenüber das ausgeprägte Maximum P_2 nicht mehr sichtbar. Im Bereich II ist ein ausgeprägtes Maximum P_3 bei einer charakteristischen Frequenz von 4 Hz identifizierbar, auf das eine abnehmende Sequenz folgt (vgl. Abbildung 5.17a). P_3 wird dementsprechend ein weiteres RQ-Element zugeordnet (R_{CT} , Q_{CT}). Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 5.17b erkennbar, dass hier auf das ausgeprägte Maximum P_3 keine abnehmende Sequenz folgt und sich dieses zudem bei einer charakteristischen Frequenz von 15 Hz ausbildet. Des Weiteren wird der Bereich III mit einem Warburg-Element korreliert.

Abbildung 5.18 zeigt nachfolgend die Impedanzspektren der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden.

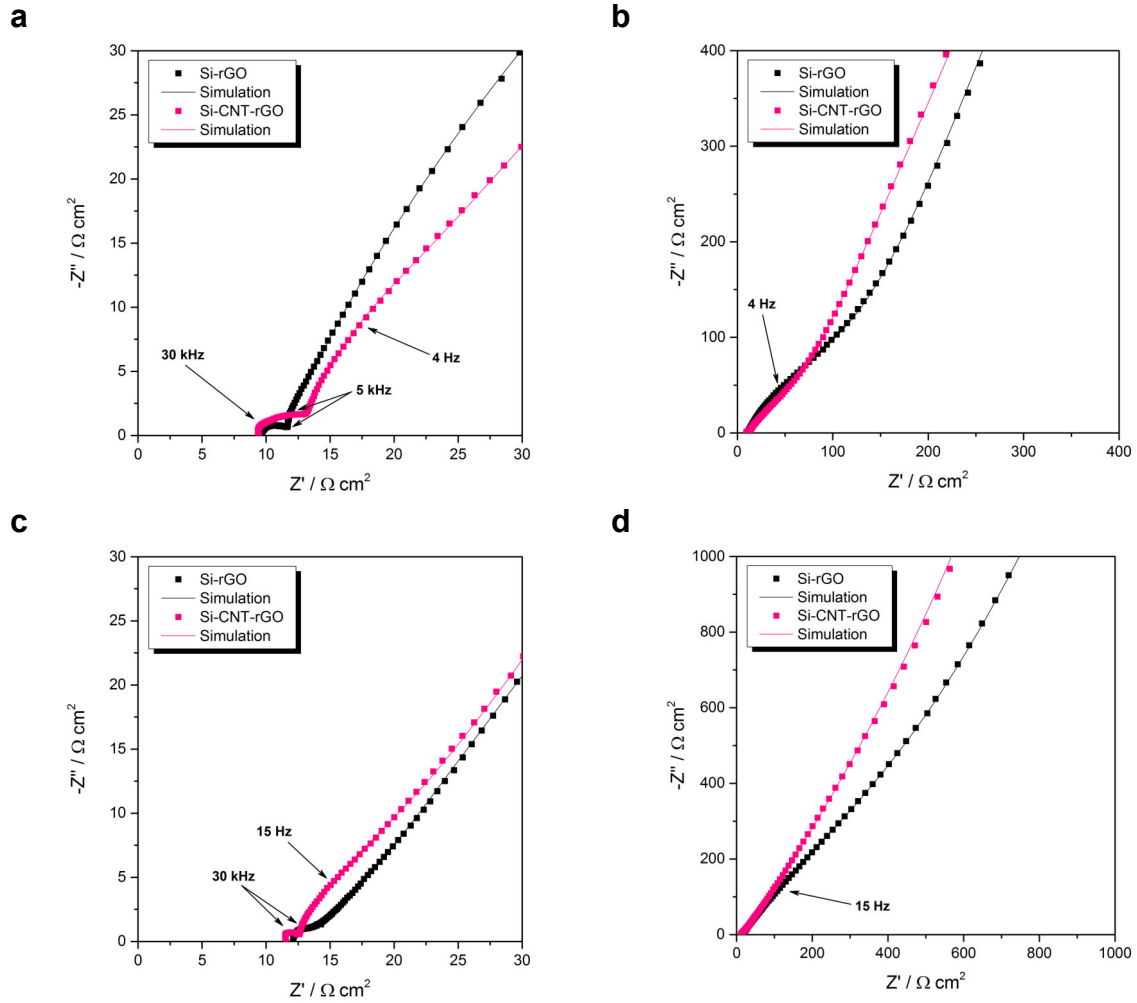


Abbildung 5.18: Impedanzspektren der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 mit unterschiedlicher Achsenskalierung: (a) und (b) nach der Formierung und (c) und (d) nach weiteren 100 Zyklen.

In Anlehnung an das in Abbildung 5.17c dargestellte Ersatzschaltbild werden die aufgenommenen Impedanzspektren simuliert und interpretiert. Dadurch ergeben sich durch die Anordnung der elektrischen Basiselemente auf Grundlage der DRT-Analyse folgende Informationen hinsichtlich der Elektrodenprozesse: Der Schnittpunkt des Impedanzspektrums mit der x-Achse beschreibt die Summe aller in der elektrochemischen Zelle auftretenden ohmschen Widerstände (R_Ω) während des Ladungstransports innerhalb der Zellkomponenten und der gesamten Elektrode, inklusive Stromabnehmer, Leitfähigkeitsnetzwerk, Aktivmaterial und Elektrolyt.^[234] Charakteristische Halbkreise beschreiben im hochfrequenten Bereich (vgl. Abbildung 5.17a und b, Bereich I) einerseits den Transportwiderstand von Ladungsträgern durch die SEI (R_{SEI}) und andererseits den elektrischen Kontaktwiderstand an der Grenzfläche durch die Anbindung der

Elektrodenbeschichtung an den Stromabnehmer sowie der Elektrodenkomponenten untereinander (R_K). Der mittelfrequente Bereich (vgl. Abbildung 5.17a und b, Bereich II) beschreibt demgegenüber den Transportwiderstand von Ladungsträgern infolge des Ladungsaustauschs während der elektrochemischen Reaktion mit dem Aktivmaterial (R_{CT}).^[235] Da der Ladungsaustausch an Phasengrenzen immer in Verbindung mit der Ausbildung einer elektrischen oder elektrolytischen Doppelschicht stattfindet, sind die dabei auftretenden Doppelschichtkapazitäten als CPE (Q_K , Q_{SEI} und Q_{CT}) parallel zu den jeweiligen Transportwiderständen angeordnet. Der im niederfrequenten Bereich (vgl. Abbildung 5.17a und b, Bereich III) und im Nyquist-Diagramm (vgl. Abbildung 5.18) zu beobachtende, mit einem Winkel von ungefähr 45° , linear steigende Kurvenverlauf, beschreibt Li^+ -Diffusionsprozesse an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt sowie innerhalb der porösen Elektrodenstruktur und wird mit dem Warburg-Element korreliert.^[195, 236]

Abbildung 5.18a zeigt die Impedanzspektren der Elektroden nach der Formierung zur Darstellung des hoch- und mittelfrequenten Bereichs. Darin sind zwei Halbkreise angedeutet und voneinander abgrenzbar, die aufgrund unterschiedlich kinetisch limitierter Ladungstransportprozesse eine Änderung der Elektrodenimpedanz hervorrufen. Der erste Halbkreis mit einer charakteristischen Frequenz von 30 kHz wird mit dem Transportwiderstand durch die SEI und der zweite Halbkreis mit einer charakteristischen Frequenz von 5 kHz mit dem Kontaktwiderstand durch die Anbindung der Elektrodenbeschichtung an den Stromabnehmer sowie der Elektrodenkomponenten untereinander korreliert. Für die entsprechenden Widerstände ergeben sich für die Elektrode mit Si-rGO Werte von $R_{SEI} = 1,2 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ und $R_K = 1,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ bzw. für Si-CNT-rGO $R_{SEI} = 1,8 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ und $R_K = 3,7 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$. Der höhere Transportwiderstand durch die SEI bei Si-CNT-rGO im Vergleich zu Si-rGO kann auf die individuelle SEI-Bildung während der initialen Lithiierung des Aktivmaterials zurückgeführt werden. Demzufolge ergibt sich dementsprechend auch ein höherer Kontaktwiderstand zwischen der mit SEI belegten Elektrodenbeschichtung und dem Stromabnehmer. R_Ω ist in beiden Fällen ähnlich hoch und liegt bei $9,6 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ bzw. $9,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$; die geringfügigen Abweichungen lassen hier keine Rückschlüsse auf die Aktivmaterialien zu, da Messungenauigkeiten insbesondere durch einen nicht vergleichbaren, exakten Zellaufbau hervorgerufen werden können. Signifikante Unterschiede der beiden Materialien sind demgegenüber bei Betrachtung des mittel-

frequenten Bereichs aus Abbildung 5.18b erkennbar. Zunächst ist der Ladungsaustauschwiderstand bei Si-CNT-rGO durch einen angedeuteten Halbkreis mit einer charakteristischen Frequenz von 4 Hz gekennzeichnet. Indes ist im Fall von Si-rGO der korrespondierende Halbkreis weitaus ausgeprägter, wodurch eine signifikante Verminderung der Reaktionskinetik während des Ladungsaustauschs infolge der elektrochemischen Elektrodenprozesse verdeutlicht wird. Dementsprechend ergeben sich Werte für den Ladungsaustauschwiderstand von $R_{CT} = 113,3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ für Si-rGO und $R_{CT} = 39,7 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ für Si-CNT-rGO. Abbildung 5.18c und d zeigen die Impedanzspektren der Elektroden nach weiteren auf die Formierung folgenden 100 Zyklen zur Darstellung des hoch- und mittelfrequenten Bereichs. Zunächst ist erkennbar, dass im hochfrequenten Bereich nur noch ein Halbkreis mit einer charakteristischen Frequenz von 30 kHz ausgeprägt ist, der mit dem Transportwiderstand durch die SEI korreliert wird (vgl. Abbildung 5.17b und Abbildung 5.18c). Dies lässt darauf schließen, dass der Kontaktwiderstand durch die Anbindung der Elektrodenbeschichtung an den Stromabnehmer sowie den Elektrodenkomponenten untereinander infolge der Zyklisierung infinitesimal klein wird. Die kontinuierliche Volumenänderung und Erhöhung der Elektrodendicke sowie Elektrodendichte infolge der SEI-Bildung führt gleichermaßen zu einer Erhöhung des Pressdrucks auf die Elektrode aufgrund der im Zellaufbau verwendeten Feder. Dies ruft eine Verbesserung des elektrischen Kontakts zwischen der Grenzfläche Elektrodenbeschichtung und Stromabnehmer sowie den Elektrodenkomponenten untereinander hervor und vermindert somit den Kontaktwiderstand. Diese Beobachtung wird durch die Arbeiten von Gaberscek et al. bestätigt, die am Beispiel von LFP-Elektroden und kontrollierter Erhöhung des Pressdruckes auf diese Elektrode eine davon abhängige Verminderung des Kontaktwiderstandes nachgewiesen haben.^[237] Somit ergeben sich Werte für den Transportwiderstand durch die SEI für Si-rGO von $R_{SEI} = 3,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ und für Si-CNT-rGO von $R_{SEI} = 2,2 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$. Auffällig hierbei ist im Fall von Si-rGO der mehr als doppelt so hohe Transportwiderstand nach 100 Zyklen im Vergleich zum Transportwiderstand nach der Formierung, der auf die zuvor erläuterte Elektroden-degradation und damit zusammenhängende, kontinuierliche Rekonstruktion der SEI zurückzuführen ist. Demgegenüber ist im Fall von Si-CNT-rGO der Transportwiderstand nach 100 Zyklen im Vergleich zum Transportwiderstand nach der Formierung marginal gestiegen. Zudem kann aufgrund der Elektrodendegradation, SEI-Bildung als auch der damit verbundenen Elektrolytdegradation (vgl. Kapitel 2.3.2) in beiden Fällen eine

Erhöhung des ohmschen Widerstandes von $R_{\Omega} = 11,7 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ bzw. $R_{\Omega} = 11,3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ für beide Elektroden festgestellt werden.^[207] Weiterhin ergeben sich Werte für den Ladungsaustauschwiderstand für Si-CNT-rGO bei einer charakteristischen Frequenz von 15 Hz von $R_{\text{CT}} = 58,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$ und für Si-rGO von $R_{\text{CT}} = 610,4 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$. Im Vergleich der beiden Materialien nach der Formierung und nach weiteren 100 Zyklen kann im Fall von Si-rGO gleichermaßen eine deutliche Erhöhung des Ladungsaustauschwiderstandes festgestellt werden. Demgegenüber fällt diese Erhöhung nach der Zyklisierung im Fall von Si-CNT-rGO moderat aus. Abschließend sind in Tabelle 5.23 die mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Werte der Elektrodenwiderstände sowie die Qualität der Simulation der Impedanzspektren zusammengefasst.

Tabelle 5.23: Zusammenfassung der mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Werte der Elektrodenwiderstände sowie deren Abweichung von den Messdaten bedingt durch die Simulation, und zu den jeweiligen RQ-Elementen zugehörige charakteristische Frequenzen in Abhängigkeit der Zyklenzahl der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO während der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.

		Si/C-Komposit Si-rGO			Si/C-Komposit Si-CNT-rGO		
		Widerstand R	Charakteristische Frequenz f	Abweichung	Widerstand R	Charakteristische Frequenz f	Abweichung
Nach der Formierung	R_{Ω}	$9,6 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	1,4 %	$9,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	0,6 %
	R_{SEI}	$1,2 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	30 kHz	5,1 %	$1,8 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	30 kHz	2,9 %
	R_{K}	$1,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	5 kHz	5,3 %	$3,7 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	5 kHz	5,0 %
	R_{CT}	$113,3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	4 Hz	6,7 %	$39,7 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	4 Hz	2,4 %
Nach 100 Zyklen	R_{Ω}	$11,7 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	3,3 %	$11,3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	0,9 %
	R_{SEI}	$3,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	30 kHz	4,1 %	$2,2 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	30 kHz	5,4 %
	R_{K}	$0,0 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	-	$0,0 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	-
	R_{CT}	$610,4 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	15 Hz	5,7 %	$58,1 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	15 Hz	6,4 %

Bei der Gesamtbetrachtung der Ergebnisse der Impedanzspektroskopie wird deutlich, dass der kinetisch limitierende Prozess durch den Ladungsaustausch während der elektrochemischen Reaktion mit dem Aktivmaterial gekennzeichnet ist. Durch die Modifikation der Siliciumpartikel mit CNT kann offensichtlich eine deutlich flexiblere und verbesserte elektrochemische Anbindung an die Oberfläche des reduzierten Graphenoxids erfolgen. Dadurch wird der Ladungsaustausch während der elektrochemischen Reaktion mit dem Aktivmaterial signifikant hinsichtlich der Reaktionskinetik gesteigert. Die flexiblere und mechanisch stabilere Anbindung kann zudem die Volumenänderung während der Lithiierung/Delithiierung weitestgehend kompensieren. Demzufolge wird durch die Modifikation gleichermaßen eine verbesserte elektrochemische Anbindung der Siliciumpartikel innerhalb des Si/C-Komposits und des gesamten elektrischen und ionischen Leitfähigkeitsnetzwerks innerhalb der Elektrodenstruktur erzielt. Dies wird durch die zuvor dargestellte hervorragende Zyklenstabilität des Si/C-Komposits Si-CNT-rGO verdeutlicht.

5.2 Degradationsanalyse am Beispiel von Si/C-Komposit XG-Si/C

Zur Untersuchung des Degradationsverhaltens einer Siliciumelektrode wird die aus Tabelle 5.24 hergestellte Elektrode mit dem Si/C-Komposit XG-Si/C verwendet.

Tabelle 5.24: Zusammensetzung der hergestellten Elektrode zur Untersuchung des Si/C-Komposits XG-Si/C (% = Massenanteil).

Aktivmaterial		Binder		Ruß	Lösungsmittel	Feststoffanteil
70 %	XG-Si/C	20 %	PAA	10 %	Ethanol / Wasser (85 % / 15 %)	28 %

Zur Bewertung der elektrochemischen Reaktionsmechanismen sind zunächst in Abbildung 5.19 die Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen dargestellt.

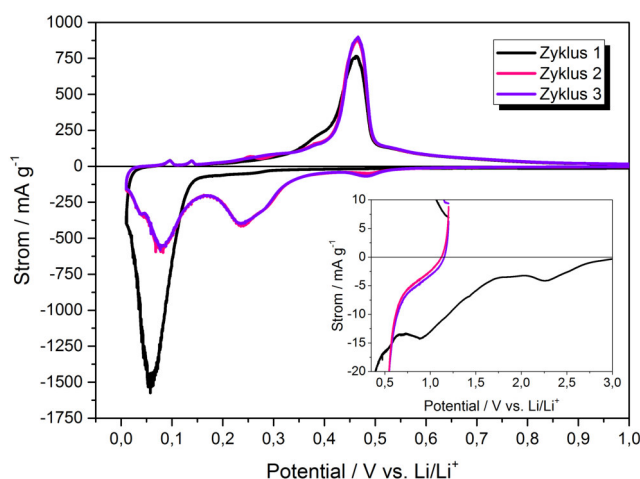


Abbildung 5.19: Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

In Analogie zu den Ausführungen in Kapitel 5.1.5.1 gelten die dort dargelegten Erläuterungen hinsichtlich der auftretenden reduktiven und oxidativen Stromsignale für die hier aufgenommenen Zyklovoltammogramme. Im Vergleich dazu können hier während der Delithiierung zwei ausgeprägte oxidative Stromsignale bei einem Potential von 0,09 und 0,14 V vs. Li/Li^+ identifiziert werden. Dies lässt auf die elektrochemische Aktivität der

Graphen-Nanoplättchen schließen, die einen ausgeprägten graphitischen Charakter aufweisen (vgl. Abbildung 5.7).

Abbildung 5.20 zeigt die Zyklenbeständigkeit der Elektrode mit XG-Si/C, während der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 (vgl. Tabelle 5.19).

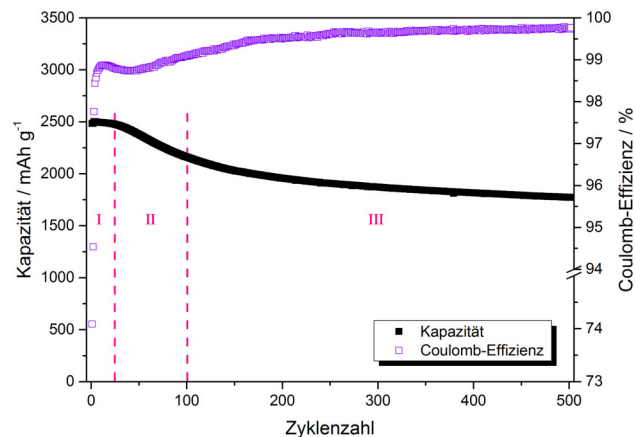


Abbildung 5.20: Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Das Aktivmaterial liefert eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $2483 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem vom Hersteller angegebenen Werten hinsichtlich des Si- und C-Massenanteils (vgl. Tabelle 4.6). Nach 500 Zyklen sinkt die Kapazität aufgrund der Elektrodendegradation auf $1773 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, was einem Kapazitätsverlust von 29 % entspricht. Die Effizienz des ersten Zyklus beträgt 74,1 % und im weiteren Zyklisierungsverlauf im Mittel 99,4 %. Bei Betrachtung des Kurvenverlaufs der Kapazität fällt auf, dass sich das Degradationsverhalten der Elektrode in drei verschiedene Bereiche unterteilen lässt. Diese Bereiche sind in der Abbildung 5.20 durch die römischen Ziffern I, II und III kenntlich gemacht. Der Bereich I erstreckt sich über die Dauer von Zyklus 1 bis 25. In diesem Bereich ist die Kapazität nahezu konstant. Im Bereich II zwischen Zyklus 25 bis 100 erfährt die Elektrode eine starke Degradation, wobei die Kapazität nahezu linear abnimmt. Im Bereich III zwischen Zyklus 100 bis 500 verläuft die Kapazitätsabnahme asymptotisch einem Kapazitätswert von ca. $1700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ entgegen, wobei die Elektrode eine hohe Zyklenstabilität aufweist. Zur Untersuchung dieses

Degradationsverhaltens, werden diese Bereiche genauer studiert. Mit unterschiedlichen Messmethoden werden die Elektroden (i) teilweise vor der galvanostatischen Zyklisierung, (ii) nach der Formierung, (iii) nach den auf die Formierung folgenden 10 Zyklen, (iv) nach den auf die Formierung folgenden 100 Zyklen und (v) nach den auf die Formierung folgenden 300 Zyklen analysiert.

5.2.1 Elektrodenwiderstände

In Anlehnung an die Ausführungen aus Kapitel 4.3.8 bezüglich der in dieser Arbeit gewählten experimentellen Untersuchungsbedingungen bei der Anwendung der Impedanzspektroskopie, soll zunächst weiterführend an dieser Stelle der Unterschied von Impedanzspektren einer Elektrode bei verschiedenen Potentialen und dementsprechend unterschiedlichem Lithiierungsgrad näher erläutert werden. Dazu werden Impedanzspektren der aus Tabelle 5.24 hergestellte Elektrode gegenübergestellt, die nach der Formierung der Elektrode bei einem Potential von 0,4 bzw. 1,2 V vs. Li/Li^+ aufgenommen werden. In Abbildung 5.21 ist zunächst die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Frequenz dieser Impedanzspektren sowie das aus der DRT-Analyse abgeleitete Ersatzschaltbild aufgeführt.

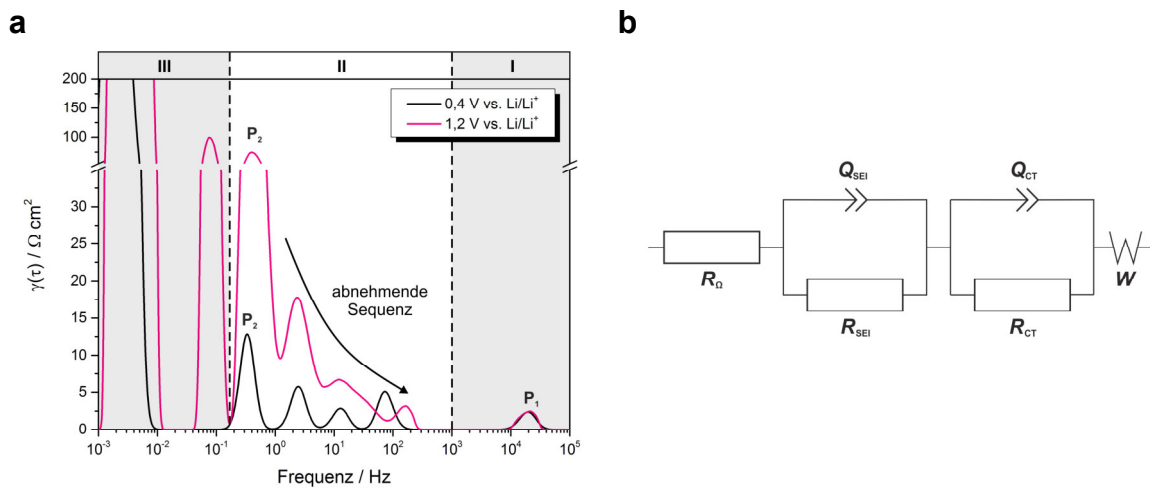


Abbildung 5.21: (a) DRT-Analyse der Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C nach der Formierung in Abhängigkeit des eingestellten Potentials. (b) Das für die Simulation und Interpretation der Impedanzspektren abgeleitete Ersatzschaltbild in Anlehnung an Guo et al.^[235]

Die Auswertung und Interpretation der Impedanzspektren findet hier in Analogie zu den in Kapitel 5.1.5.2 dargestellten Ausführungen hinsichtlich der DRT-Analyse und der

Zuordnung der einzelnen Elektrodenprozesse statt. Ein für die Interpretation dieser Impedanzspektren signifikanter Unterschied ergibt sich bezüglich des zuvor beschriebenen Kontaktwiderstandes. Ein ausgeprägtes Maximum der Verteilungsdichtefunktion bei der entsprechenden charakteristischen Frequenz (vgl. Abbildung 5.21a, Bereich I) ist in den Impedanzdaten der Elektroden mit XG-Si/C nicht vorhanden. Dies lässt hier darauf schließen, dass der Kontaktwiderstand durch die Anbindung der Elektrodenbeschichtung an den Stromabnehmer sowie der Elektrodenkomponenten untereinander bereits infolge der Formierung und der damit verbundenen Volumen- und Anpressdruckveränderung vernachlässigbar klein wird. Dementsprechend wird für die Interpretation der in diesem Kapitel präsentierten Impedanzspektren das Ersatzschaltbild, dargestellt in Abbildung 5.21b, angepasst.

Im Vergleich der Verteilungsdichtefunktionen der Impedanzspektren, die bei einem Potential von 0,4 bzw. 1,2 V vs. Li/Li^+ aufgenommen werden, ist zunächst im hochfrequenten Bereich I kein ($P_1 (R_{\text{SEI}}, Q_{\text{SEI}})$) und im niederfrequenten Bereich III lediglich marginaler Unterschied ersichtlich. Das eingestellte Potential hat somit keinen Einfluss auf die Reaktionskinetik der elektrochemischen Prozesse, die durch diese Frequenzbereiche repräsentiert werden. Demgegenüber zeigt der mittelfrequenten Bereich II ($P_2 (R_{\text{CT}}, Q_{\text{CT}})$) einen deutlichen Unterschied hinsichtlich der Ausbildung der Verteilungsdichtefunktionen. Die Intensität der ausgeprägten Maxima ist hier bei der Verteilungsdichtefunktion mit einem Potential von 0,4 V vs. Li/Li^+ weitaus geringer als bei einem Potential von 1,2 V vs. Li/Li^+ . Gleichwohl ist die Sequenzabfolge der Verteilungsdichtefunktion in diesem Bereich, mit Übereinstimmung der charakteristischen Frequenzen der nachfolgenden zugehörigen Maxima, nahezu identisch. In dem mittelfrequenten Bereich II hat somit das eingestellte Potential sehr wohl einen Einfluss auf die Reaktionskinetik des elektrochemischen Prozesses, der durch diesen Frequenzbereich repräsentiert wird. Die Zuordnung des RQ-Gliedes in diesem Frequenzbereich ist dennoch unabhängig vom eingestellten Potential, da in beiden Fällen eine eindeutige und identische Aussage hinsichtlich des auftretenden elektrochemischen Prozesses und demzufolge der Zuordnung des entsprechenden RQ-Gliedes getroffen werden kann. Dies wird durch die Auswertung der Impedanzspektren, die in Abbildung 5.22 aufgeführt sind, weiter verdeutlicht.

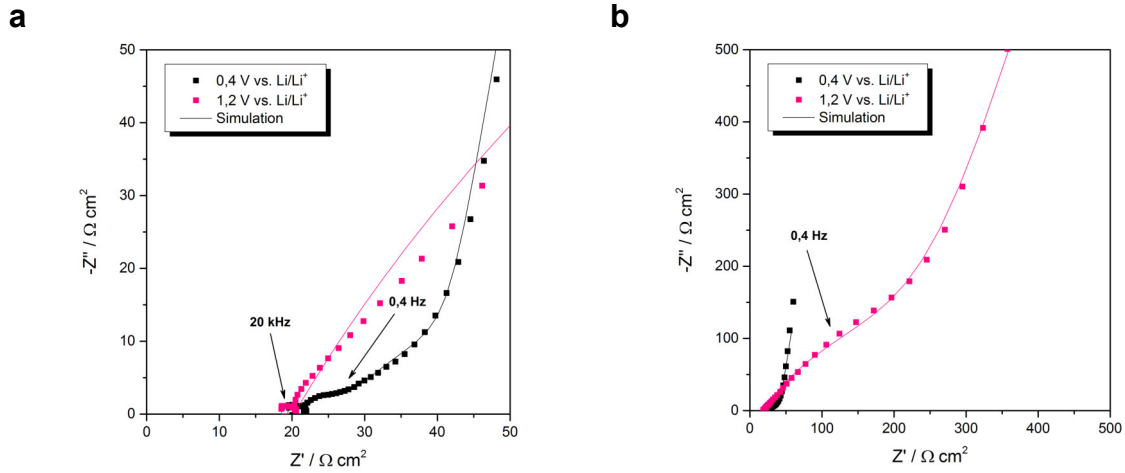


Abbildung 5.22: Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C nach der Formierung in Abhängigkeit des eingestellten Potentials mit unterschiedlichen Achsenskalierungen.

In Übereinstimmung mit der DRT-Analyse sind in den Impedanzspektren der Elektrode sowohl bei 0,4 als auch bei 1,2 V vs. Li/Li⁺ jeweils ein angedeuteter Halbkreis im hochfrequenten Bereich mit einer charakteristischen Frequenz von 20 kHz sowie im mittelfrequenten Bereich ein angedeuteter Halbkreis mit einer charakteristischen Frequenz von 0,4 Hz ersichtlich, die mit dem Transportwiderstand durch die SEI bzw. dem Ladungsaustauschwiderstand korreliert werden. Die Ausbildung des Impedanzspektrums im hochfrequenten Bereich ist hier unabhängig vom eingestellten Potential nahezu identisch und lediglich aufgrund des unterschiedlich hohen ohmschen Widerstandes wertverschoben. Es ergeben sich Werte für die Elektrode bei 0,4 V vs. Li/Li⁺ von $R_{SEI} = 1,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Abweichung 5,8 %) sowie bei 1,2 V vs. Li/Li⁺ von $R_{SEI} = 1,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Abweichung 7,5 %). Ein deutlicher Unterschied ist wiederum im mittelfrequenten Bereich ersichtlich. Hier ist der angedeutete Halbkreis bei einem Potential 0,4 V vs. Li/Li⁺ weitaus geringer ausgeprägt als bei einem Potential von 1,2 V vs. Li/Li⁺. Dementsprechend ergeben sich Werte für die Elektrode bei 0,4 V vs. Li/Li⁺ von $R_{CT} = 5,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Abweichung 4,3 %) sowie bei 1,2 V vs. Li/Li⁺ von $R_{SEI} = 235,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Abweichung 6,2 %). Wie zuvor oben erläutert, wird auch hier deutlich, dass das eingestellte Potential einen Einfluss auf die Reaktionskinetik in Zusammenhang mit dem elektrochemischen Ladungsaustausch hat. Durch die Verringerung des Potentials wird eine Erhöhung des Lithierungsgrades und somit der Lithiumkonzentration innerhalb des Aktivmaterials sowie der SEI hervorgerufen, wodurch der Ladungsaustauschwiderstand abnimmt.^[192] Die Zuordnung des RQ-Gliedes in

diesem Frequenzbereich ist dennoch unabhängig vom eingestellten Potential, da in beiden Fällen trotz unterschiedlicher Widerstandswerte eine identische Aussage hinsichtlich des elektrochemischen Prozesses getroffen wird. Eine Analyse des Ladungsaustauschwiderstandes in Abhängigkeit des Zyklisierungsverlaufs erfordert dementsprechend lediglich identische Untersuchungsbedingungen, um einen Vergleich dieser Impedanzspektren repräsentativ darzustellen.

Im Folgenden wird die Analyse mittels Impedanzspektroskopie zur Untersuchung des Degradationsverhaltens der Siliciumelektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C in Abhängigkeit des Zyklisierungsverlaufs diskutiert. Wie zuvor eingehend erläutert, werden die Impedanzspektren bei einem Potential von 1,2 V vs. Li/Li⁺ während der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 (vgl. Tabelle 5.19) aufgenommen. Für einen Vergleich der Impedanzspektren nach definierten Zyklenzahlen ist allerdings nur die Betrachtung der Impedanzspektren nach der Formierung der Elektrode sowie den darauf folgenden Zyklen sinnvoll. Die Interpretation des Impedanzspektrums nach dem direkten Zellzusammenbau ($E_0 \approx 3$ V vs. Li/Li⁺) ist hier aufgrund des Potentialunterschieds zu den anderen Spektren während der Zyklisierung ($E = 1,2$ V vs. Li/Li⁺) nicht vergleichbar (vgl. Abbildung 5.22). Würde die Elektrode nach dem direkten Zellzusammenbau auf das Messpotential von 1,2 V vs. Li/Li⁺ konditioniert werden, würde die Elektrolytzersetzung bereits stattfinden und eine eventuell inhomogene Bildung der SEI hervorgerufen und das Impedanzspektrum fehlinterpretiert werden (vgl. Kapitel 5.1.3). Abbildung 5.23 zeigt zunächst die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Frequenz der aufgenommenen Impedanzspektren bei verschiedenen Zyklenzahlen sowie das aus der DRT-Analyse abgeleitete Ersatzschaltbild.

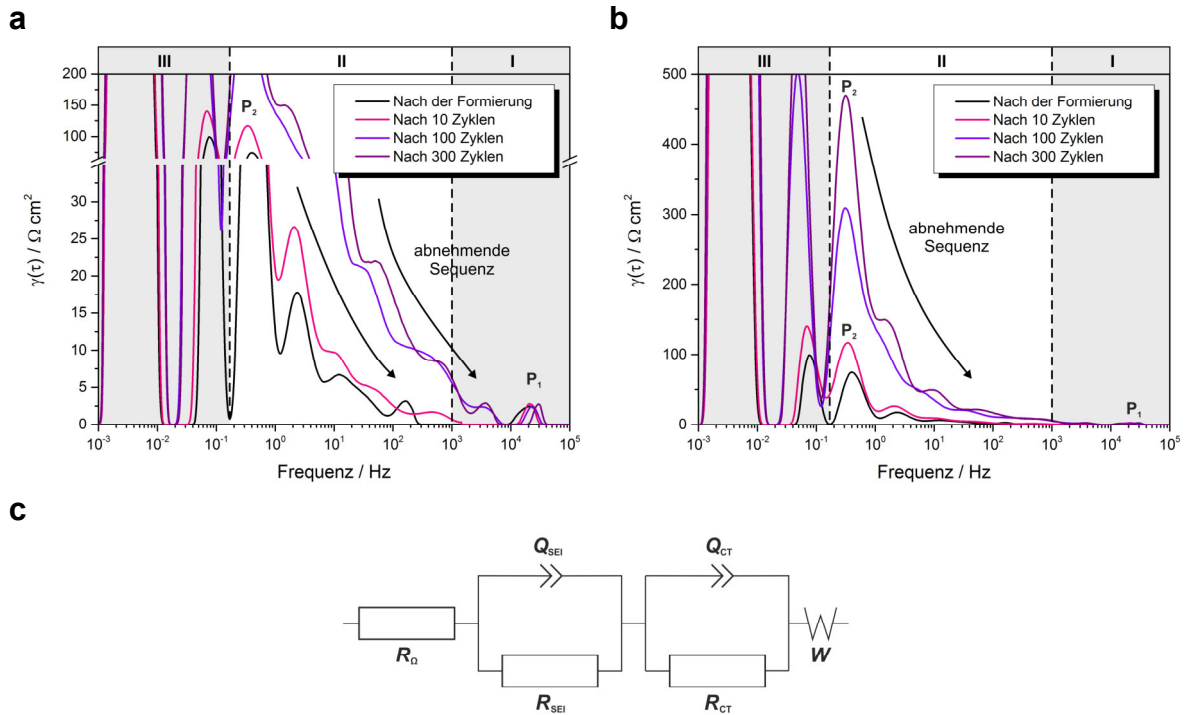


Abbildung 5.23: DRT-Analyse der Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C, die bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 aufgenommen werden; (a) und (b) unterschiedliche Achsenskalierungen der DRT, (c) das für die Simulation und Interpretation der Impedanzspektren abgeleitete Ersatzschaltbild in Anlehnung an Guo et al.^[235]

Im Bereich I zeigen die Verteilungsdichtefunktionen in Abhängigkeit des Zyklisierungsverlaufs für die jeweilige aufgeführte Zyklenzahl ein jeweils nahezu übereinstimmendes, ausgeprägtes Maximum bei einer charakteristischen Frequenz von 20 bzw. 30 kHz (P_1). Diesen Maxima wird jeweils ein RQ-Element (R_{SEI} , Q_{SEI}) zugeordnet (vgl. Abbildung 5.23a). Im Bereich II ist ein ausgeprägtes Maximum P_2 bei einer charakteristischen Frequenz von 0,4 Hz für die jeweilige aufgeführte Zyklenzahl identifizierbar, auf das eine abnehmende Sequenz folgt. Dabei nimmt die Intensität der ausgeprägten Maxima sowie deren abnehmende Sequenzen mit zunehmender Zyklenzahl signifikant zu (vgl. Abbildung 5.23b). Es ist ersichtlich, dass die Intensitätszunahme in diesem Bereich im Vergleich nach der Formierung bzw. nach 10 Zyklen marginal ausfällt. Demgegenüber steigt die Intensität der Verteilungsdichtefunktion bei P_2 nach 100 Zyklen sprunghaft an. P_2 wird somit ein weiteres RQ-Element zugeordnet (R_{CT} , Q_{CT}). Der Bereich III wird indes mit einem Warburg-Element korreliert.

In Abbildung 5.24 sind die Impedanzspektren der Elektrode in Abhängigkeit der Zyklenzahl dargestellt

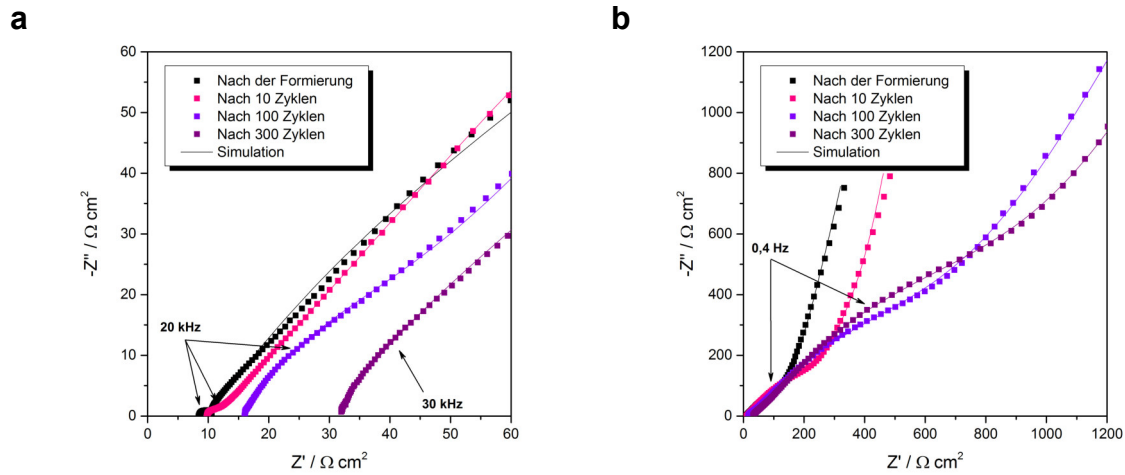


Abbildung 5.24: Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 mit unterschiedlichen Achsenskalierungen in Abhängigkeit der Zyklenzahl im (a) hochfrequenten und (b) mittelfrequenten Bereich.

Abbildung 5.24a zeigt die Impedanzspektren der Elektrode in Abhängigkeit der Zyklenzahl zur Darstellung des hochfrequenten Bereichs. Darin ist jeweils ein Halbkreis mit einer charakteristischen Frequenz von 20 bzw. 30 kHz nach der Formierung, nach 10, nach 100 bzw. 300 Zyklen angedeutet, der mit dem Transportwiderstand durch die SEI korreliert wird. Es ergeben sich Werte für die Elektrode nach der Formierung von $R_{\text{SEI}} = 1,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ und nach 300 Zyklen von $R_{\text{SEI}} = 57,4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Diese kontinuierliche Zunahme des Transportwiderstandes mit Erhöhung der Zyklenzahl ist auf eine Erhöhung der SEI-Schichtdicke infolge der Rekonstruktion der SEI während der Lithiierung/Delithiierung zurückzuführen. Benitez et al. konnten mit Hilfe von Computersimulationen bei einer SEI-Schichtdickenzunahme eine Hemmung des Elektronentransfers demonstrieren, die gleichermaßen die Reaktionskinetik limitiert.^[215] Weiterhin kann infolge der Elektrodendegradation, der SEI-Bildung als auch der damit verbundenen Elektrolytdegradation eine Erhöhung des ohmschen Widerstandes von $R_{\Omega} = 8,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nach der Formierung auf $R_{\Omega} = 30,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nach 300 Zyklen festgestellt werden. In Abbildung 5.24b sind die Impedanzspektren zur Betrachtung des mittelfrequenten Bereichs dargestellt. Darin ist in Abhängigkeit der Zyklenzahl jeweils ein Halbkreis mit einer charakteristischen Frequenz von 0,4 Hz angedeutet, der den Ladungsaustauschwiderstand kennzeichnet. Dabei wird eine erhebliche Zunahme des Ladungsaustauschwiderstandes von $R_{\text{CT}} = 280,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nach der Formierung auf $R_{\text{CT}} = 867,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ nach 300 Zyklen

beobachtet. Dies lässt auf eine erhebliche Beeinträchtigung hinsichtlich der elektrochemischen Anbindung des Aktivmaterials in der Elektrodenstruktur schließen.

Bei einer Gesamtbetrachtung der aus den Impedanzspektren sowie der DRT-Analyse extrahierten Informationen (vgl. Tabelle 5.25) ist ersichtlich, dass die Zunahme des ohmschen Widerstandes, des Transportwiderstandes und des Ladungsaustauschwiderstandes nach der Formierung innerhalb der ersten 10 Zyklen unerheblich ist. Erst nach 100 Zyklen nehmen die Werte signifikant zu, wobei demgegenüber nach 300 Zyklen lediglich ein marginaler Anstieg hinsichtlich des Ladungsaustauschwiderstandes zu verzeichnen ist. Diese Charakteristik deckt sich mit dem Degradationsverlauf in den Bereichen I, II und III (vgl. Abbildung 5.20).

Tabelle 5.25: Zusammenfassung der mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Werte der Elektrodenwiderstände sowie deren Abweichung von den Messdaten bedingt durch die Simulation, und zu den jeweiligen RQ-Elementen zugehörige charakteristische Frequenzen in Abhängigkeit der Zyklenzahl der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.

		Widerstand R	Charakteristische Frequenz f	Abweichung
Nach der Formierung	R_{Ω}	$8,5 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	0,5 %
	R_{SEI}	$1,5 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	20 kHz	2,8 %
	R_{CT}	$280,6 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	0,4 Hz	2,3 %
Nach 10 Zyklen	R_{Ω}	$9,6 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	0,4 %
	R_{SEI}	$3,0 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	20 kHz	2,5 %
	R_{CT}	$401,6 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	0,4 Hz	2,6 %
Nach 100 Zyklen	R_{Ω}	$15,7 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	0,8 %
	R_{SEI}	$25,3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	20 kHz	1,9 %
	R_{CT}	$714,3 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	0,4 Hz	2,0 %
Nach 300 Zyklen	R_{Ω}	$30,8 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	-	1,5 %
	R_{SEI}	$57,4 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	30 kHz	2,4 %
	R_{CT}	$867,8 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$	0,4 Hz	1,7 %

5.2.2 Mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur

In Abbildung 5.25 ist die Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtungen vor und nach bestimmten Zyklenzahlen grafisch dargestellt, um die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur während der Elektrodendegradation zu bewerten.

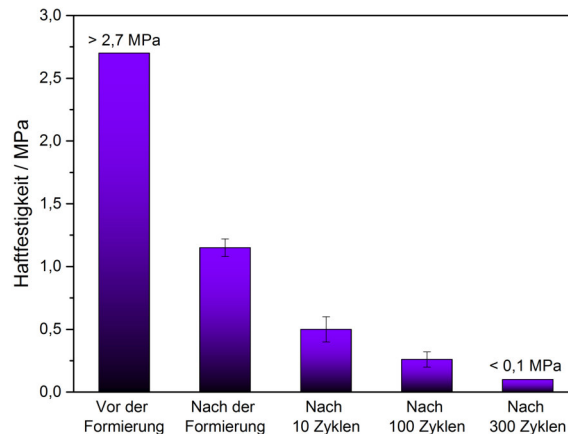


Abbildung 5.25: Haftfestigkeit der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C in Abhängigkeit der Degradationsverlaufs vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.

Die Elektrodenbeschichtung weist vor der elektrochemischen Analyse eine sehr hohe Haftfestigkeit auf. Dieser Wert ist jedoch nicht ermittelbar, da die Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung größer ist als die Haftfestigkeit des doppelseitigen Klebebandes an dem Zugstab. Bei dieser Messung wird ein Abriss des doppelseitigen Klebebandes von dem Zugstab beobachtet. Einzelmessungen ausschließlich mit dem doppelseitigen Klebeband ergeben eine maximale Haftfestigkeit des doppelseitigen Klebebandes von 2,7 MPa an dem Probenhalter oder dem Zugstab. Dementsprechend muss die Haftfestigkeit der Elektrodenbeschichtung vor der elektrochemischen Analyse größer als 2,7 MPa sein. Bereits nach der Formierung der Elektrode wird eine erhebliche Verminderung der Haftfestigkeit festgestellt. Während der initialen Lithiierung/Delithiierung findet offensichtlich aufgrund der Volumenänderung des Aktivmaterials und der daraus korrespondierenden mechanischen Belastung eine erhebliche Beschädigung der Elektrodenstruktur statt. In den darauffolgenden 10 Zyklen sinkt die Haftfestigkeit weiter um 57 %. Im Vergleich dazu ist die Haftfestigkeit nach 100 Zyklen weiterhin um 48 % vermindert. Nach 300 Zyklen hat die Haftfestigkeit der Elektroden weiter abgenommen, wobei dieser Wert mit der verwendeten Messmethode

aufgrund der Auflösungsgrenze nicht ermittelt werden kann. Einerseits korrelieren die Ergebnisse der Haftfestigkeitsmessung in guter Übereinstimmung mit denen der galvanostatischen Zyklierung und der Impedanzspektroskopie hinsichtlich der Kapazitätsabnahme und der Zunahme von Elektrodenwiderständen innerhalb der Elektrodenstruktur. Andererseits darf aufgrund der geringen Haftfestigkeit nach 100 bzw. 300 Zyklen nicht darauf geschlossen werden, dass die mechanische Stabilität der Elektrodenstruktur nicht weiter gewährleistet ist. Dies ist durch die nahezu stabile Zyklierung der Elektrode ab 200 bis hin zu 500 Zyklen ersichtlich.

5.2.3 Elektrodenmorphologie

Zur weiteren Aufklärung sind deshalb in Abbildung 5.26 REM- sowie konfokalmikroskopische Aufnahmen der Elektrode vor und nach bestimmten Zyklenzahlen dargestellt, um die Elektrodenmorphologie während der Elektrodendegradation zu bewerten.

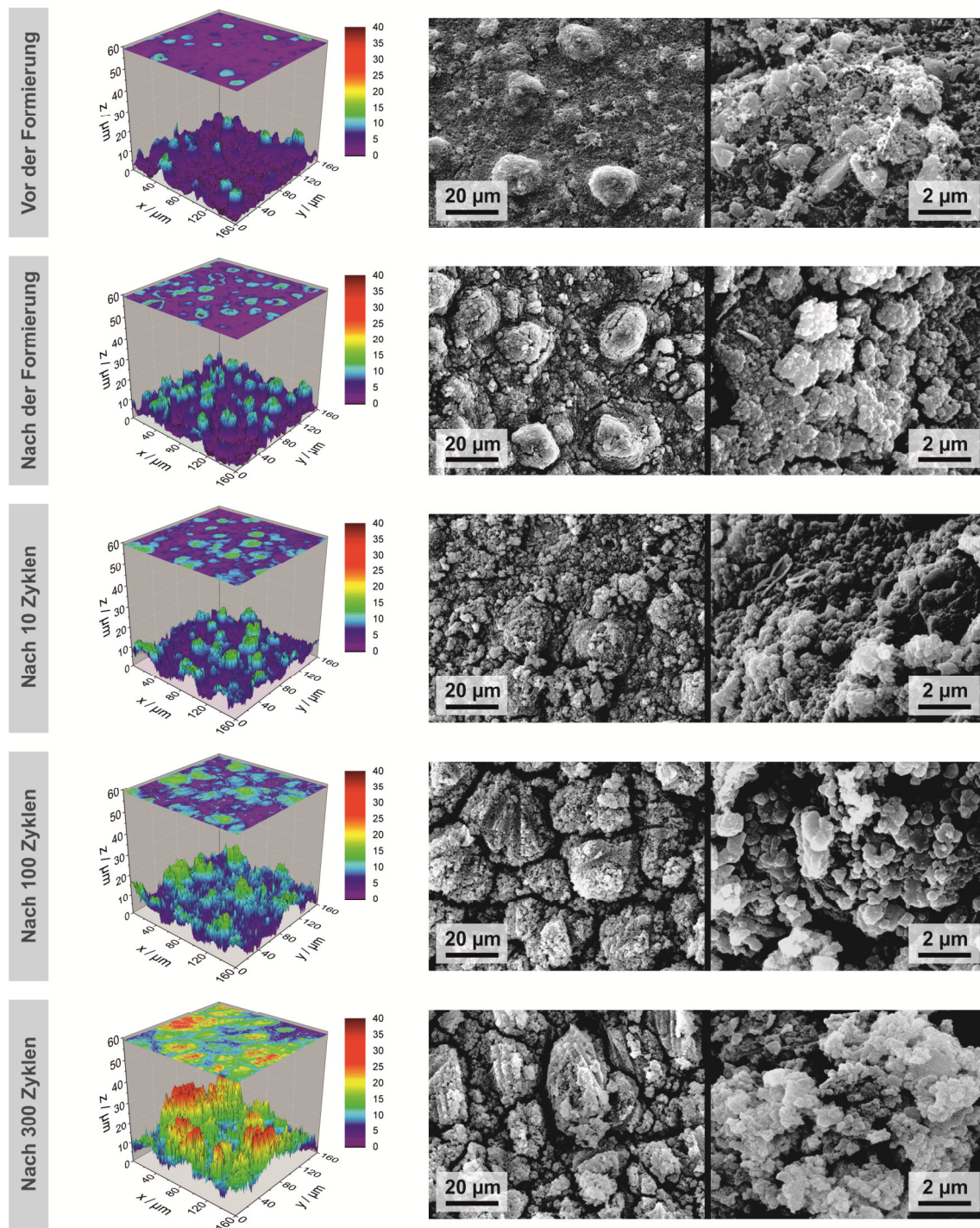


Abbildung 5.26: REM- und konfokalmikroskopische Aufnahmen der Oberflächentopographie in zwei- und dreidimensionaler Darstellung der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C in Abhängigkeit der Degradationsverlaufs vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.

Die REM- und konfokalmikroskopischen Aufnahmen zeigen eine äußerst dicht gepackte Elektrodenstruktur der Elektrode vor der elektrochemischen Analyse. Zudem werden ca. 10 µm große Agglomerate über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt beobachtet,

die durch die verwendeten Dispersionsverfahren (vgl. Kapitel 4.1.2) nicht aufgebrochen werden konnten. Hierdurch weist die Elektrodenmorphologie an diesen Stellen eine deutliche Erhöhung um 5 bis 10 μm in Richtung der z-Achse auf. Bei detaillierterer Betrachtung zeigt die Elektrodenmorphologie weiterhin eine homogene Verteilung der Ruß- und Si/C-Komposit-Partikel. Nach der Formierung der Elektrode kann eine deutliche Veränderung der Elektrodenmorphologie festgestellt werden: Als Folge der mechanischen Belastung während der Lithiierung/Delithiierung werden Mikrorisse unmittelbar neben und innerhalb der Agglomerate beobachtet. Die Risse weisen eine Breite zwischen 100 bis 300 nm auf. Offensichtlich fungieren diese Agglomerate als Fehlstellen innerhalb der Elektrodenstruktur, die zu lokalen Spannungsspitzen führen und demzufolge die Rissbildung verursachen. Zusätzlich kann bei detaillierterer Betrachtung infolge der SEI-Bildung ein Zusammenwachsen der einzelnen Ruß- und Si/C-Komposit-Partikel festgestellt werden, das in der Literatur als elektrochemische Versinterung bezeichnet wird.^[238, 239] Hier liegt die Vermutung nahe, dass die Versinterung zusätzlich zur Beschädigung des Binderpolymers und dessen Anbindung an die Elektrodenkomponenten führt. Die Veränderung der Elektrodenmorphologie, insbesondere durch die SEI-Bildung, ist darüber hinaus durch eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit gekennzeichnet (vgl. Tabelle 5.26).

Tabelle 5.26: Bewertung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Degradationsverlaufs vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C.

	Arithmetischer Mittenrauwert R_a	Maximale Rautiefe R_t
Vor der Formierung	0,5 μm	7,7 μm
Nach der Formierung	1,0 μm	13,0 μm
Nach 10 Zyklen	1,1 μm	13,2 μm
Nach 100 Zyklen	1,4 μm	16,1 μm
Nach 300 Zyklen	2,1 μm	23,8 μm

Der arithmetische Mittenrauwert ist nach der Formierung im Gegensatz zur Elektrode vor der elektrochemischen Analyse um 100 % erhöht. Zusammengefasst stehen diese Resultate in Korrelation mit den Ergebnissen der Haftfestigkeitsmessung und erklären somit die Abnahme der Haftfestigkeit nach der Formierung (vgl. Abbildung 5.25) aufgrund der

Rissbildung und der korrespondierenden Verminderung der mechanischen Stabilität der Elektrodenstruktur. Demgegenüber kann kein signifikanter Unterschied nach weiteren 10 Zyklen hinsichtlich der Veränderung der Elektrodenmorphologie festgestellt werden. Dieses Resultat deckt sich mit den Ergebnissen der galvanostatischen Zyklisierung (vgl. Abbildung 5.20), wobei hier im Bereich I ein nahezu konstanter Kapazitätsverlauf beobachtet wird. Nach 100 Zyklen ist die Rissbildung und die elektrochemische Versinterung erheblich weiter fortgeschritten: Die Stellen, an denen Agglomerate die Elektrodentopographie kennzeichneten, haben sich zunehmend als einzelne Inselgruppen aufgrund der Rissbildung voneinander separiert. Die Risse weisen nunmehr eine Breite von bis zu 3 μm auf. Die weitere Zunahme des arithmetischen Mittenrauwertes um 28 % kennzeichnet die Erhöhung der Oberflächenrauigkeit der Elektrodenoberfläche. Die lokale Separation einzelner Elektrodenbereiche und die Versinterung der Materialpartikel ist dementsprechend eine Erklärung für die zuvor diskutierte Verminderung der Haftfestigkeit, der Kapazität sowie für die Erhöhung der Elektrodenwiderstände. Übereinstimmende Resultate konnten Radvanyi et al. am Beispiel von Siliciumelektroden zeigen: In Abhängigkeit der Zyklenzahl wurden signifikante Veränderungen hinsichtlich der Porosität der Elektrodenstruktur nachgewiesen. Elektroden nach 10 Zyklen wiesen zunächst eine höhere Porosität im Vergleich zum Ausgangszustand aufgrund von Rissbildung auf. Nach 100 Zyklen ist die Porosität dann im Vergleich zum Ausgangszustand erheblich gesunken, gleichbedeutend mit einer signifikanten Abnahme der ionischen Anbindung des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur und demzufolge der Kapazität.^[207] Obgleich wird hier durch die lokale Separation einzelner Elektrodenbereiche zusätzlich leeres Raumvolumen geschaffen. Bei Beurteilung der Elektrodenmorphologie nach 300 Zyklen wird deutlich (Breite der Risse beträgt hier bis zu 5 μm), dass die Elektrodenstruktur dadurch die Möglichkeit erhält bei der weiteren Zyklisierung die korrespondierende Volumenänderung und somit die mechanische Belastung zu kompensieren. Aus diesem Grund wird in dem Bereich III während der galvanostatischen Zyklisierung eine hohe Zyklenstabilität beobachtet, wobei die Elektrodendegradation im Vergleich zum Bereich II eher gemächlich stattfindet. Diese Beobachtung erklärt weiterhin die zuvor präsentierten Ergebnisse hinsichtlich der Haftfestigkeitsmessung und der Impedanzspektroskopie bezogen auf die Bewertung der Elektrode nach 300 Zyklen.

5.2.4 Zusammenfassung

Abschließend kann festgehalten werden, dass der Degradationsverlauf der Elektrode vornehmlich im Bereich II zwischen Zyklus 25 bis 100 stattfindet (vgl. Abbildung 5.20). Die Veränderung der Elektrodenmorphologie ist dabei durch zwei Hauptaspekte geprägt. Einerseits führt die kontinuierliche SEI-Bildung zu einer Verminderung der Porosität innerhalb der Elektrodenstruktur. Dadurch werden Elektrodenwiderstände erhöht und insbesondere die ionische Anbindung des Aktivmaterials beeinträchtigt, was zur Kapazitätsabnahme führt. Andererseits wird durch die Rissbildung innerhalb der Elektrodenstruktur ein notwendiges Raumvolumen geschaffen, das die Volumenausdehnung des Aktivmaterials kompensiert und eine nahezu stabile Zyklisierung in der Folge ermöglicht.

5.3 Siliciumanoden in Vollzellen

5.3.1 Einführung

Für den Entwurf und die Herstellung einer LIB-Vollzelle für eine bestimmte nutzungsrelevante Anwendung, müssen einige Aspekte Beachtung finden. Eine konventionelle LIB enthält keine RE, die eine Kontrolle der Anode oder Kathode unabhängig voneinander während der Zyklisierung ermöglicht. Dementsprechend ist die elektrochemische Zelle lediglich über das äußere Zellpotential, das heißt über die Zweielektrodenanordnung kontrollierbar, wobei die Elektrodenpotentiale von Anode und Kathode während des Ladens und Entladens unbekannt sind. Wie bereits erwähnt, besteht bei der Verwendung von Graphit oder Silicium als Anodenaktivmaterial aufgrund der niedrigen Elektrodenpotentiale gegenüber metallischem Lithium unter bestimmten elektrochemischen Bedingungen ($E < 0 \text{ V vs. Li/Li}^+$) während des Ladeprozesses die Gefahr der Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche (vgl. Kapitel 2.2.3, 2.2.3.1 und 2.3.4). Insbesondere werden diese Prozesse (unter der Voraussetzung, dass die elektrochemische Zelle bei Raumtemperatur betrieben wird) durch erhöhte Überspannungsverluste bedingt durch die SEI sowie eine lokal auftretende, inhomogene Stromdichteverteilung innerhalb der Elektrodenstruktur, beispielsweise durch Kanteneffekte begünstigt. Im Zyklisierungsverlauf der LIB würde sich das Abscheiden von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche in Form von irreversiblen Kapazitätsverlust, Zunahme des Zellvolumens und, im ungünstigsten Fall, eines elektrischen Kurzschlusses bemerkbar machen.^[240] Um dies zu vermeiden, wird einerseits konstruktiv die absolute Elektrodenfläche der Anode größer als die der Kathode ausgeführt, um eine inhomogene Stromdichteverteilung zu kompensieren. Son et al. konnten anhand von Untersuchungen an Vollzellen auf Basis von Graphit- und LiCoO_2 -Elektroden in herkömmlichen Knopfzellen (Typ 2032) zeigen, dass die Wahl einer kreisrunden Anodenfläche von 154 mm^2 (Durchmesser: 14 mm) und einer Kathodenfläche von 113 mm^2 (Durchmesser: 12 mm) einen ausgeglichenen Kompromiss hinsichtlich der Zyklenstabilität und Effizienz darstellt.^[241] Andererseits kann die Gefahr der Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche durch ein flächenspezifisches Kapazitätsverhältnis der Anode zur Kathode von $N/P > 1$ vermindert werden. Für kommerzielle LIB ist deshalb ein N/P-Verhältnis von 1,2-1,5 üblich.^[242, 243]

Im industriellen Sinn wird bei der Bilanzierung einer Vollzelle die flächenspezifische Kapazität der jeweiligen Elektroden betrachtet, da hier in einem großen Maßstab eine gleichbleibende Beschichtungsqualität der Elektroden gewährleistet werden kann. Für die Untersuchung von Vollzellen im Labormaßstab ist diese Auslegung jedoch weniger sinnvoll. Bei der Bilanzierung von Vollzellen mit einer Kapazität einiger hundert μAh muss innerhalb dieses Maßstabs der Wert der absoluten Kapazität der jeweiligen Elektrode beachtet werden, da im Labormaßstab eine konstante flächenspezifische Kapazität durch die verwendete Beschichtungsmethode nicht exakt gewährleistet werden kann. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die gesamte Anode trotz der im Verhältnis zur Kathode größeren Elektrodenfläche elektrochemisch aktiv ist.^[241] Dieser Effekt hat im Labormaßstab aufgrund der im Vergleich zu kommerziellen LIB-Elektroden geringen Elektrodenflächen (1 bis 2 cm^2) einen signifikanten Einfluss bei der Berechnung und Beurteilung des N/P-Verhältnisses. In dieser Arbeit bezieht sich deshalb das N/P-Verhältnis nicht auf die flächenspezifische Kapazität der Elektrodenbeschichtung sondern auf die absoluten Werte der Kapazitäten der Elektroden in der Vollzelle, die zuvor individuell ermittelt werden.

Zur Berechnung der absoluten Elektrodenkapazitäten und der darauf basierenden N/P-Verhältnisse wird die praktische spezifische Entladekapazität des jeweiligen Aktivmaterials nach dem ersten Zyklus der Formierung zugrundegelegt. Für die Fertigung verschiedener Vollzellen werden die nach Tabelle 5.27 hergestellten Elektroden verwendet.

Tabelle 5.27: Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Verwendung in Vollzellen (% = Massenanteil)

Aktivmaterial			Binder		Leitfähigkeitsadditiv		Lösungsmittel	Feststoffanteil
90 %	Graphit		5 %	Na-CMC	5 %	CB	Ethanol / Wasser (15 % / 85 %)	30 %
80 %	Graphit	65 %	15 %	PAA	5 %	CB	Ethanol / Wasser (2 % / 98 %)	25 %
	XG-Si/C	35 %						
91 %	LFP		3 %	PAA	3 %	CB	Ethanol / Wasser (2 % / 98 %)	50 %
					3 %	CG		

In Abbildung 5.27 und 5.28 sind die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung der nach Tabelle 5.27 hergestellten Elektroden aufgeführt. Diese Messungen werden, wie zuvor üblich, mit einer GE und RE aus metallischem Lithium in einer Dreielektroden-

anordnung realisiert. Die galvanostatische Zyklisierung wird in Anlehnung an den Prüfplan 7 (vgl. Tabelle 5.19) durchgeführt, wobei der Potentialbereich entsprechend des jeweiligen elektrochemisch aktiven Materials angepasst wird.

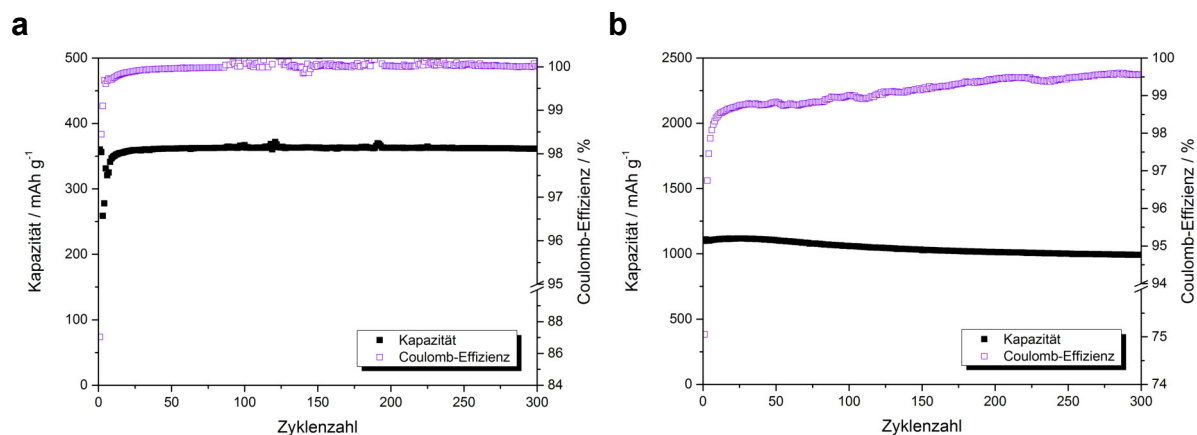


Abbildung 5.27: Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.27 hergestellten Anoden bei der galvanostatischen Zyklisierung in Anlehnung an Prüfplan 7 (a) mit Graphit, Potentialbereich 0,02 – 1,5 V vs. Li/Li⁺ und (b) mit einer Mischung aus Si/C-Komposit XG-Si/C und Graphit, Potentialbereich 0,01 – 1,2 V vs. Li/Li⁺ bei einer C-Rate von C/2 während des Ladens und Entladens. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der jeweiligen Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel 1,3 mg·cm⁻² bzw. 0,9 mg·cm⁻² beträgt.

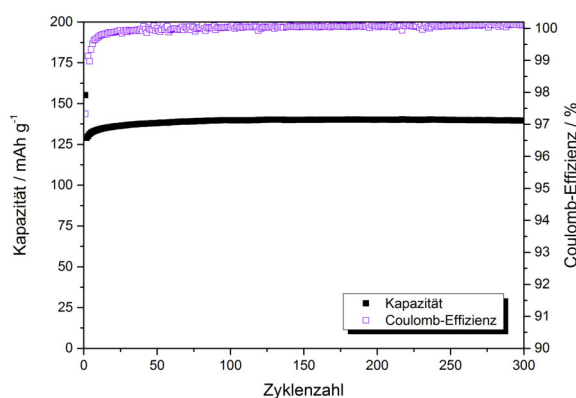


Abbildung 5.28: Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathode mit LFP bei der galvanostatischen Zyklisierung in Anlehnung an Prüfplan 7 in einem Potentialbereich zwischen 2,6 und 3,8 V vs. Li/Li⁺ bei einer C-Rate von 1C während des Ladens und 2C während des Entladens. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel 2,8 mg·cm⁻² beträgt.

Die Graphitelektrode liefert eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $360 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mit einer Effizienz von 87,0 % (vgl. Abbildung 5.27a). Im weiteren Zyklisierungsverlauf beträgt die Effizienz im Mittel nahezu 100 %. Demgegenüber erreicht die Siliciumelektrode eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $1098 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mit einer Effizienz von 75,1 % (vgl. Abbildung 5.27b). Im weiteren Zyklisierungsverlauf beträgt die Effizienz im Mittel 99,1 %. Weiterhin wird für die LFP-Elektrode eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $155 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mit einer Effizienz von 97,3 % ermittelt (vgl. Abbildung 5.28). Im weiteren Zyklisierungsverlauf beträgt die Effizienz im Mittel nahezu 100 %.

Für die Untersuchung von Vollzellen wird nun ein Referenzsystem bestehend aus Graphitanode und LFP-Kathode mit einem System, in dem anodenseitig 35 % des Graphits durch das Si/C-Komposit XG-Si/C substituiert ist und LFP-Kathode, verglichen. Die Zusammensetzung der Siliciumanode wird sinngemäß unter Berücksichtigung der Ausführungen aus Kapitel 2.3 und in Anlehnung an Abbildung 2.14 gewählt. In dem Fall, dass die Elektroden anoden- bzw. kathodenseitig im Vergleich dieser beiden Vollzellensysteme eine identische absolute Kapazität umfassen, würde aufgrund der anodenseitigen Gewichtsreduzierung das System Si/C-LFP eine höhere Energiedichte als das System Graphit-LFP aufweisen (vgl. Abbildung 5.29)

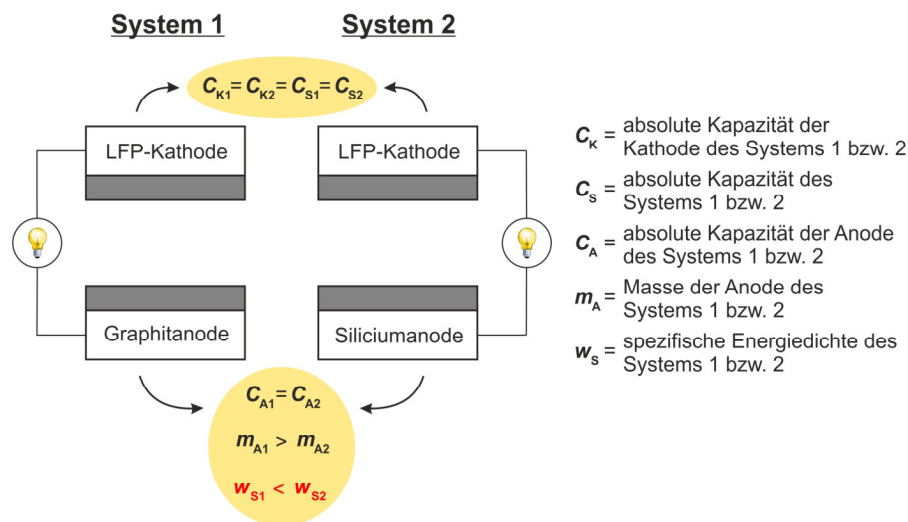


Abbildung 5.29: Schematische und ideale Darstellung der Vollzellensysteme Graphit-LFP und Si/C-LFP.

In Tabelle 5.28 sind die Werte zur Berechnung der Zellbilanzierung zusammengefasst.

Tabelle 5.28: Zusammenfassung der reversiblen Kapazität und der Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus der nach Tabelle 5.27 hergestellten Elektroden zur Verwendung in Vollzellen.

	Reversible Kapazität des ersten Zyklus	Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus
Graphitelektrode	360 mAh·g ⁻¹	87,0 %
Siliciumelektrode	1098 mAh·g ⁻¹	75,1 %
LFP-Elektrode	155 mAh·g ⁻¹	97,3 %

5.3.2 Zellbilanzierung des Vollzellensystems Si/C-LFP

Die Bilanzierung einer Vollzelle hat einen entscheidenden Einfluss auf die Leistungsfähigkeit, die Kosten und die Sicherheit der Vollzelle. Wie zuvor erwähnt muss unbedingt sichergestellt werden, dass die Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche vermieden wird. Da die Vollzelle in einem definierten Zellpotentialbereich und bei Raumtemperatur betrieben wird, kann durch eine ausreichende Überdimensionierung der Anode in der Vollzelle ($N/P > 1$) gewährleistet werden, dass sich das Potential der Anode bei abgeschlossenem Ladeprozess unter Beachtung auftretender Überspannungsverluste, oberhalb von 0 V vs. Li/Li⁺ befindet, wie es die Abbildung 5.30 exemplarisch erläutert. Das heißt zudem, dass in diesem Fall die Anode gegebenenfalls nicht vollständig lithiiert wird und sich die Stromdichte im Vergleich zur Kathode anodenseitig entsprechend verringert.

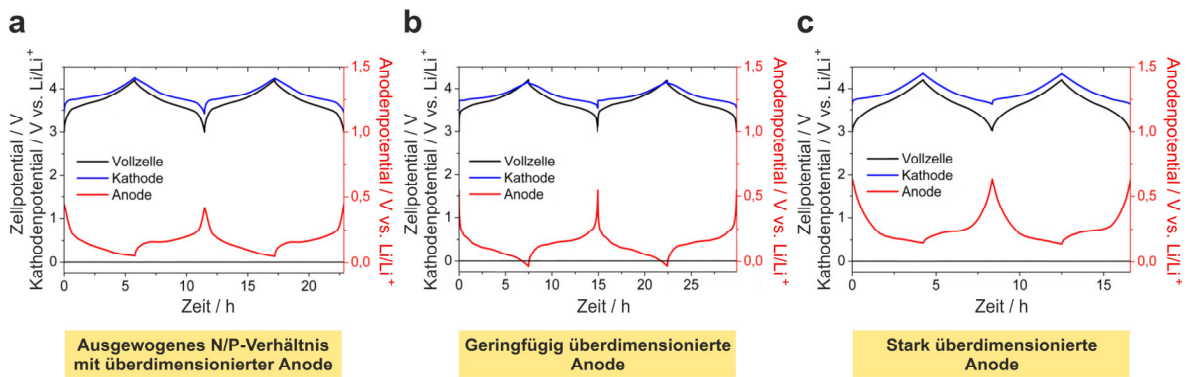


Abbildung 5.30: Exemplarische Darstellung des Potentialverlaufs von Vollzellen bzw. von deren Anode und Kathode bei einem definierten Zellpotentialbereich von 3,0 – 4,2 V in Abhängigkeit der Zellbilanzierung von Graphit-NMC-Vollzellen mit überdimensionierter Anode: (a) Ausgewogenes N/P-Verhältnis, (b) geringfügig überdimensionierte Anode, (c) stark überdimensionierte Anode. Grafik modifiziert von^[242].

Indes muss darüber hinaus beachtet werden, dass bei einer zu starken Überdimensionierung der Anode während des Ladens die Gefahr besteht, dass das Potential der Kathode einen kritischen Wert übersteigt, der beispielsweise bei NMC-Elektroden zur Destabilisierung der Kristallstruktur und somit zur Zelldegradation führen kann (vgl. Abbildung 5.30c).^[244] Gleichmaßen wird eine oxidative Zersetzung des Elektrolyten bei Überschreiten der entsprechenden Grenze des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten begünstigt. Zudem würde eine zu starke Überdimensionierung der Anode die Kosten der Vollzelle aufgrund des damit verbundenen Materialaufwands erhöhen. Bei der Wahl eines ausgewogenen N/P-Verhältnisses sind außerdem auftretende irreversible Ladungsmengenverluste während der Lithiierung/Delithiierung der Anode und Kathode insbesondere während des ersten Zyklus von großer Bedeutung. Irreversible Ladungsmengenverluste infolge der SEI-Bildung sind zu einem gewissen Anteil auf einen Lithiumverlust der Kathode zurückzuführen und vermindern somit die absolute Kapazität der Vollzelle.^[245] Aus diesem Grund ändert sich dementsprechend das ursprüngliche N/P-Verhältnis nach der Formierung bzw. im weiteren Zyklisierungsverlauf zu höheren Werten.

Zur Untersuchung unterschiedlicher N/P-Verhältnisse in dem Vollzellensystem Si/C-LFP werden LFP-Kathoden mit einer theoretischen, absoluten Kapazität von ca. 1100 μAh als Konstante verwendet. Diese Kathoden werden mit Siliciumanoden mit entsprechend dem N/P-Verhältnis höheren Kapazitätswerten kombiniert und jeweils in einer elektrochemischen Zelle zusammengeführt. In Abbildung 5.31 und Tabelle 5.30 sind die

Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Vollzellen dargestellt und zusammengefasst. Tabelle 5.29 zeigt den Prüfplan, der für die galvanostatische Zyklisierung verwendet wird.

Tabelle 5.29: Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit von Vollzellen in einer Zweielektrodenanordnung.

Prüfplan 9			
Potentialbereich	2,5 – 3,55 V		
Formierung			Zyklus 1
	Laden (C)	CC	C/20
		CV	-
	Entladen (DC)	CC	C/20
		CV	-
Zyklisierung	Zyklenzahl		100
	Laden (C)	CC	1C
		CV	-
	Entladen (DC)	CC	1C
		CV	-

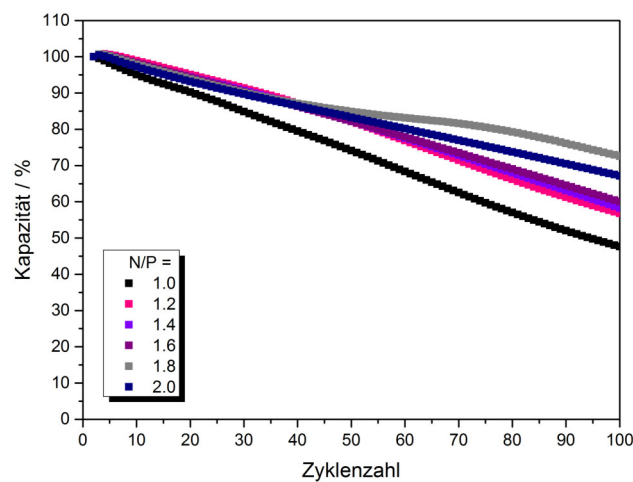


Abbildung 5.31: Normierte Entladekapazität von Si/C-LFP-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 9.

Tabelle 5.30: Zusammenfassung einiger Daten der Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung von Si/C-LFP-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden nach Prüfplan 9 in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses. Die spezifische Entladekapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Kathode, die flächenspezifisch im Mittel $6,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.

N/P-Verhältnis	Spezifische Entladekapazität des ersten Zyklus	Absolute Entladekapazität des ersten Zyklus	Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus	Gemittelte Effizienz im Zyklisierungsverlauf	Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen
1,0	$121,4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$861,6 \text{ }\mu\text{Ah}$	81,3 %	99,0 %	53 %
1,2	$119,5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$847,6 \text{ }\mu\text{Ah}$	79,1 %	99,1 %	44 %
1,4	$117,5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$833,9 \text{ }\mu\text{Ah}$	78,3 %	99,3 %	42 %
1,6	$116,9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$830,2 \text{ }\mu\text{Ah}$	77,8 %	99,3 %	41 %
1,8	$115,7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$821,0 \text{ }\mu\text{Ah}$	74,6 %	99,3 %	28 %
2,0	$112,6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	$799,2 \text{ }\mu\text{Ah}$	74,3 %	99,4 %	33 %

In Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses wird zunächst deutlich, dass sich die spezifische Entladekapazität bezogen auf die Aktivmaterialmasse der Kathode und dementsprechend die absolute Entladekapazität der Vollzelle verändert (vgl. Tabelle 5.30). Bei einer Erhöhung des N/P-Verhältnisses von 1,0 auf 2,0 verringert sich die Entladekapazität des ersten Zyklus um ca. 7 %. In Korrelation dazu steht die Abnahme der Effizienz des ersten Zyklus mit der Zunahme des N/P-Verhältnisses. Eine anodenseitige Erhöhung der Kapazität bedeutet hier gleichermaßen eine Erhöhung der absoluten Aktivmaterialmasse und demzufolge der absoluten reaktiven Elektrodenoberfläche, auf der die SEI gebildet wird. Diese absoluten irreversiblen Ladungsmengenverluste müssen zu einem gewissen Anteil von der Kathode zusätzlich bereitgestellt werden. Bei einer im Vergleich der Vollzellen nahezu identischen Kapazität der Kathode verringert sich zwangsläufig die Entladekapazität der Vollzelle mit höherem N/P-Verhältnis. Im Gegensatz dazu wird bei Betrachtung der Effizienz im weiteren Zyklisierungsverlauf ein gegenteiliger Trend beobachtet. Mit zunehmendem N/P-Verhältnis nimmt gleichermaßen die Effizienz im weiteren Zyklisierungsverlauf zu. Um dies zu erklären, soll zusätzlich der Kapazitätsverlauf und somit das Degradationsverhalten der Vollzellen aus Abbildung 5.31 analysiert werden. Eine rasche Degradation der Vollzelle wird bei einem N/P-Verhältnis von 1,0 beobachtet. Aufgrund der geringeren Anodenkapazität ist – trotz der irreversiblen Ladungsmengenverluste im ersten Zyklus – ein Absinken des Anodenpotentials in den

kritischen Bereich nahe der 0 V vs. Li/Li^+ bei einem Abschaltpotential von 3,55 V während des Ladeprozesses und dementsprechend eine Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche zu erwarten. Der damit verbundene irreversible Lithiumverlust führt infolgedessen zu einer erheblichen Degradation der Vollzelle.^[242] Mit der Erhöhung des N/P-Verhältnisses wird weiterhin eine Verringerung der Zelldegradation festgestellt. Liegt der Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen bei einem N/P-Verhältnis von 1,0 bei 53 %, kann durch eine Erhöhung des N/P-Verhältnisses auf 1,8 der Kapazitätsverlust nach 100 Zyklen auf 28 % erheblich reduziert werden. Eine weitere Erhöhung des N/P-Verhältnisses auf 2,0 führt hier wiederum zur Steigerung der Zelldegradation. In Abbildung 5.32 ist exemplarisch der Potentialverlauf während der Formierung der Si/C-LFP-Vollzellen in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses dargestellt.

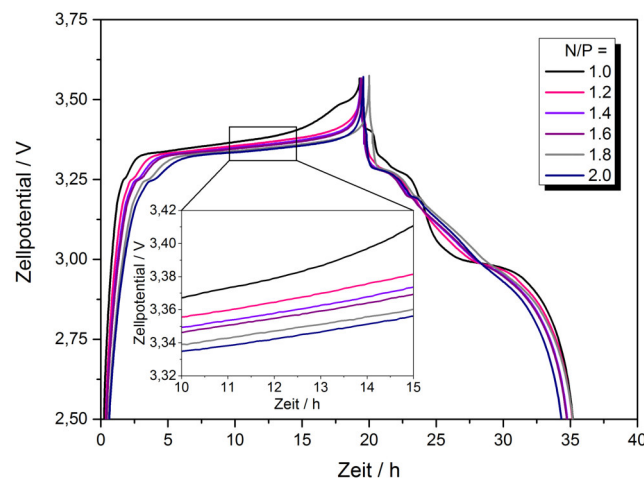


Abbildung 5.32: Darstellung des Potentialverlaufs von Si/C-LFP-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses während der Formierung nach Prüfplan 9.

Aus dem Potentialverlauf der Vollzellen ist ersichtlich, dass eine Erhöhung des N/P-Verhältnisses zu einer Verschiebung des Ladepotentialverlaufs zu geringeren Werten führt. Demgegenüber bleiben die Werte des Entladepotentials während der Formierung, mit Ausnahme des N/P-Verhältnisses von 1,0, im Mittel konstant. Tabelle 5.31 stellt die Werte des mittleren Lade- und Entladepotentials zusammenfassend dar.

Tabelle 5.31: Zusammenfassung des mittleren Lade- und Entladepotentials von Si/C-LFP-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses während der Formierung nach Prüfplan 9.

N/P-Verhältnis	Mittleres Ladepotential	Mittleres Entladepotential
1,0	3,34 V	3,08 V
1,2	3,31 V	3,03 V
1,4	3,29 V	3,03 V
1,6	3,29 V	3,03 V
1,8	3,27 V	3,03 V
2,0	3,26 V	3,03 V

Der Grund für die Verschiebung des Zellpotentials ist eine Verschiebung der einzelnen Elektrodenpotentiale infolge der unterschiedlichen Zellbilanzierungen, die hier zu einer Erhöhung des unteren Abschaltpotentials bezüglich der Anode während des Ladeprozesses im Fall eines N/P-Verhältnisses von 2,0 im Gegensatz zum N/P-Verhältnis von 1,0 führt. Eine Erhöhung des unteren anodenseitigen Abschaltpotentials vermindert simultan den Lithiierungsgrad des Aktivmaterials und analog dazu den Grad der mechanischen Belastung infolge der Volumenausdehnung während der Lithiierung der Siliciumelektrode (vgl. Kapitel 5.1.4.1). In diesem Zusammenhang ist zudem zu erwarten, dass die Begrenzung der Volumenänderung die Reversibilität der Siliciumelektrode erhöht, da die Notwendigkeit einer Rekonstruktion der SEI vermindert wird. Dies spiegelt sich dementsprechend einerseits in einer Erhöhung der Effizienz im Zyklisierungsverlauf und andererseits in einem reduzierten Kapazitätsverlust der Vollzellen mit zunehmendem N/P-Verhältnis wider. Der Unterschied hinsichtlich der Zelldegradation bei einer Erhöhung des N/P-Verhältnisse von 1,8 auf 2,0 kann folgendermaßen erklärt werden: Offensichtlich fällt hier bei einem N/P-Verhältnis von 2,0 der zusätzliche irreversible Ladungsmengenverlust durch die SEI-Bildung an der größeren Anodenoberfläche stärker ins Gewicht als die durch eine weitere Erhöhung des unteren anodenseitigen Abschaltpotentials reduzierte mechanische Belastung, im Gegensatz zu einem N/P-Verhältnis von 1,8.

Wie Abbildung 5.31 verdeutlicht, findet während der Zyklisierung der Si/C-LFP-Vollzellen eine erhebliche Zelldegradation statt, die einerseits auf irreversible Ladungsmengenverluste durch die SEI-Bildung während des ersten Zyklus und andererseits auf die

Rekonstruktion der SEI während des Zyklisierungsverlaufs, zurückzuführen ist. Diese Zelldegradation ist dementsprechend eine Folge des anodenseitigen Lithiumverlustes und führt somit auch zur Verarmung der Lithiumquelle auf der Seite der Kathode. Um den Lithiumverlust insbesondere während des ersten Zyklus zu kompensieren, wird in einem zusätzlichen Experiment das N/P-Verhältnis auf 0,8 eingestellt, wobei durch Verwendung einer Dreielektrodenanordnung mit Hilfe einer RE sichergestellt wird, dass das anodenseitige untere Abschaltpotential während des Ladeprozesses nicht unter 0,02 V vs. Li/Li^+ fällt. Abbildung 5.33 zeigt die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung dieser Vollzelle mit einer RE bestehend aus metallischem Lithium in Abhängigkeit des unteren Abschaltpotentials der Anode.

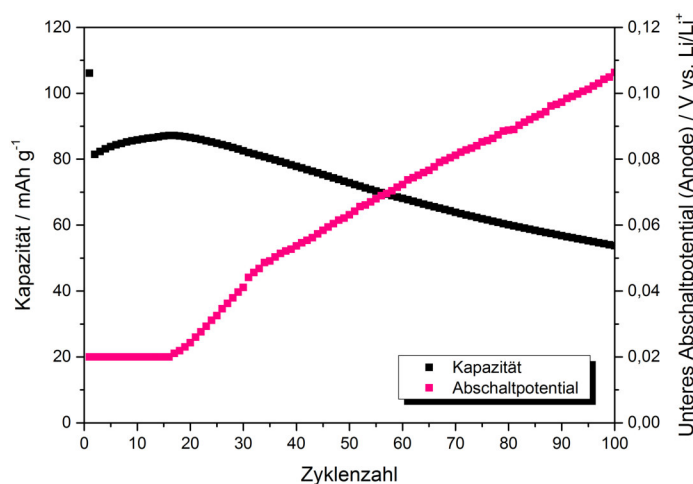


Abbildung 5.33: Spezifische Entladekapazität einer Si/C-LFP-Vollzelle mit der nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathode und Siliciumanode mit einem N/P-Verhältnis von 0,8 in Abhängigkeit des unteren anodenseitigen Abschaltpotentials während des jeweiligen Ladeprozesses bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 9 in einer Dreielektrodenanordnung mit Swagelok®-T-Zelle. Die spezifische Entladekapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Kathode, die flächenspezifisch im Mittel $6,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.

Die Vollzelle liefert eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $106 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mit einer Effizienz von 81,9 %. Der Wert der spezifischen Kapazität bezüglich der Kathode fällt hier im Vergleich zu den Werten bei Vollzellen mit einem N/P-Verhältnis größer als 1 entsprechend geringer aus, da der Ladeprozess durch das untere anodenseitige Abschaltpotential limitiert wird (vgl. Tabelle 5.30). Aufgrund auftretender Überspannungsverluste während der Zyklisierung mit einer C-Rate von 1C verringert sich die reversible Kapazität auf $81 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, wobei dieser Wert während des Zyklisierungsverlaufs geringfügig

ansteigt. Dieser Effekt kann auf voranschreitende Elektrolytbenetzung und Strukturänderungen der Anode als auch der Kathode zurückgeführt werden. Eine Zelldegradation wird dann ab Zyklus 19 beobachtet, wobei darauffolgend das untere anodenseitige Abschaltpotential den festgelegten Wert von 0,02 V vs. Li/Li⁺ nicht mehr erreicht und kontinuierlich ansteigt. Offensichtlich ist zu diesem Zeitpunkt der durch das eingestellte N/P-Verhältnis zusätzlich vorhandene Lithiumgehalt aufgrund irreversibler Ladungsmengenverluste erschöpft, sodass eine Kapazitätsabnahme eintritt. Nach 100 Zyklen beträgt hier der Kapazitätsverlust 34 %. Somit stellt die Betriebsweise mit einem N/P-Verhältnis kleiner als 1 keinen signifikanten Mehrwert bezüglich der Zyklenstabilität gegenüber den zuvor dargestellten Ergebnissen dar.

5.3.3 Vergleich der Vollzellensysteme Graphit-LFP und Si/C-LFP

Kommerzielle LIB werden dahingehend ausgelegt, dass einerseits die zuvor erwähnten Sicherheitskriterien eingehalten werden und andererseits die Batterie eine für eine Anwendung spezifische Kapazität und Stromdichte über eine möglichst lange Zeit bereitstellt. Um die Lebensdauer von LIB zu erhöhen, wird insbesondere für den Einsatz der Batterien in Elektrofahrzeugen die maximal zur Verfügung stehenden Kapazität bis zu einem definierten, prozentual geringeren Anteil ausgenutzt. Das heißt, der Entladungsgrad bzw. die Entladungstiefe (Depth of Discharge – DoD) wird mit Hilfe eines Batterie-Management-Systems limitiert. Je nach Anwendung und gewünschter Lebensdauer beträgt die Entladungstiefe einer LIB lediglich bis zu 30 %, wobei Zyklenzahlen von mehr als 30.000 Zyklen erreicht werden können.^[246]

In einem weiteren Schritt soll nun die Relevanz des Einsatzes des Vollzellensystems Si/C-LFP für den kommerziellen Anwendungsbereich dargelegt werden. Die Anforderung an das innovative Vollzellensystem für einen kommerziellen Einsatz besteht in der Erhaltung der für einen bestimmten Zweck ausgelegten Zellkapazität bis zu einem Wert von 85 % über mindestens 100 Zyklen.^[247]

Ausgehend von den oben aufgeführten Untersuchungsergebnissen wird für einen Vergleich zweier Vollzellen mit nahezu identischer absoluter Kapazität ein N/P-Verhältnis von 1,8 für die Vollzellensysteme Si/C-LFP bzw. Graphit-LFP gewählt. Dieser Wert für die Zellbilanzierung kann indes als repräsentativ hinsichtlich der kommerziellen Auslegung einer

LIB bewertet werden, da sich hier bei Umrechnung des N/P-Verhältnisses unter Berücksichtigung der flächenspezifischen Kapazität ein Wert von 1,3 ergibt (vgl. Kapitel 5.3.1). Zudem findet in Anlehnung an den Prüfplan 9 nach der Formierung die Zyklierung in einem Bereich statt, indem die elektrochemischen Zellen wie zuvor bis zu einem Abschaltpotential von 3,55 V geladen werden, jedoch die Entladungstiefe auf 60 % limitiert wird. Die Ergebnisse der limitierten galvanostatischen Zyklierung sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

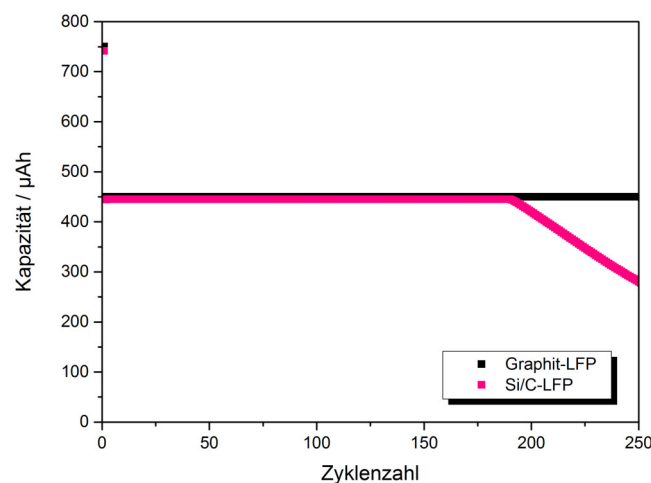


Abbildung 5.34: Entladekapazität einer Graphit-LFP bzw. Si/C-LFP-Vollzelle mit den entsprechend nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathoden und Anoden bei der limitierten galvanostatischen Zyklierung (60 % DoD) in Anlehnung an Prüfplan 9.

Abbildung 5.34 stellt die absolute Kapazität der Vollzellensysteme Si/C-LFP bzw. Graphit-LFP in Abhängigkeit der Zyklenzahl dar. Das Vollzellensystem Si/C-LFP liefert eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von 742 μAh mit einer Effizienz von 75,6 %. Demgegenüber liefert das Vollzellensystem Graphit-LFP eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von 750 μAh mit einer Effizienz von 80,3 %. Die geringere Kapazität des Vollzellensystems Si/C-LFP im Vergleich zum Vollzellensystem Graphit-LFP ist auf die geringere Effizienz des ersten Zyklus, gleichbedeutend mit höheren irreversiblen Ladungsmengenverlusten, zurückzuführen. Aufgrund dieser initialen Kapazitätsunterschiede und entsprechend auftretender Überspannungsverluste während der Zyklierung mit einer C-Rate von 1C liefert das Vollzellensystem Si/C-LFP bzw. Graphit-LFP nach der Formierung eine konstante Kapazität von 445 μAh bzw. 450 μAh bis zu ca. 200 Zyklen, bevor die Zelldegradation im Fall des Vollzellensystems Si/C-LFP infolge

der zuvor erläuterten Degradationsmechanismen eintritt. In Tabelle 5.32 sind einige Daten bezüglich der Vollzellensysteme Si/C-LFP bzw. Graphit-LFP zusammengefasst.

Tabelle 5.32: Zusammenfassung einiger Daten der entwickelten Vollzellensysteme Si/C-LFP bzw. Graphit-LFP und deren Ergebnisse bezüglich der limitierten galvanostatischen Zyklisierung (60 % DoD) in Anlehnung an Prüfplan 9.

		Si/C-LFP	Graphit-LFP
Masse der Elektrodenbeschichtung	Anode	2,090 mg	5,670 mg
	Kathode	7,184 mg	7,204 mg
Theoretische Kapazität	Anode	1836 μAh	1837 μAh
	Kathode	1013 μAh	1016 μAh
N/P-Verhältnis		1,8	1,8
Reversible Kapazität des ersten Zyklus		742 μAh	750 μAh
Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus		75,6 %	80,3 %
Reversible Kapazität während der limitierten Zyklisierung		445 μAh	450 μAh

Um nun den Einfluss der Substitution von Graphit durch das Si/C-Komposit XG-Si/C bei dem Vergleich beider Vollzellensysteme auf die Energiedichte hervorzuheben, wird die jeweilige Energiedichte $w_{\text{DC},i}$ bezogen auf den Entladeprozess des entsprechenden Zyklus i in Analogie zur Gleichung 2.22 wie folgt berechnet:

$$w_{\text{DC},i} = \frac{E_{\text{DC},i} \cdot C_{\text{DC},i}}{(m_{\text{A}} + m_{\text{K}})} \quad (5.1)$$

Dabei ist $E_{\text{DC},i}$ das mittlere Entladepotential bzw. $C_{\text{DC},i}$ die Entladekapazität des entsprechenden Zyklus i und m_{A} bzw. m_{K} die Masse der gesamten Elektrodenbeschichtung von Anode bzw. Kathode, inklusive Aktivmaterial, Leitfähigkeitsadditiv und Binderpolymer. Dementsprechend ist die Energiedichte der jeweiligen Vollzelle bezogen auf den Entladeprozess in Abhängigkeit der Zyklenzahl in Abbildung 5.35 dargestellt.

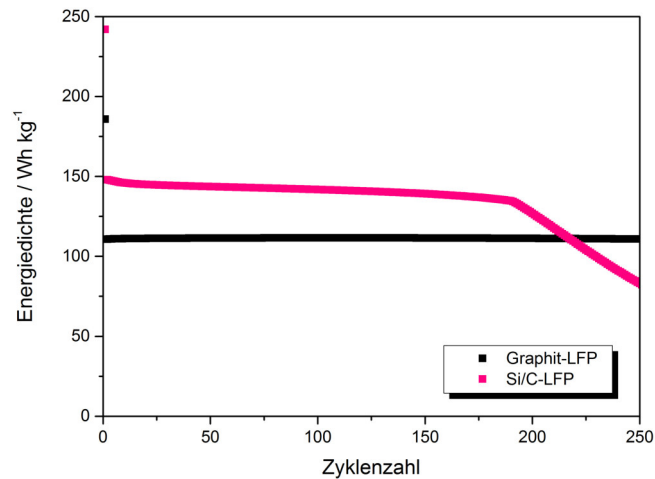


Abbildung 5.35: Spezifische Energiedichte bezogen auf den Entladeprozess einer Graphit-LFP bzw. Si/C-LFP-Vollzelle mit den entsprechend nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathoden und Anoden bei der limitierten galvanostatischen Zyklisierung (60 % DoD) in Anlehnung an Prüfplan 9.

Das Vollzellensystem Si/C-LFP weist eine Energiedichte nach dem ersten Zyklus von $242 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ und nach der Formierung während des Zyklisierungsverlaufs im Mittel von $141 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ innerhalb von 200 Zyklen auf. Demgegenüber erreicht das Vollzellensystem Graphit-LFP eine Energiedichte nach dem ersten Zyklus von $186 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ und nach der Formierung während des Zyklisierungsverlaufs im Mittel von $111 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ innerhalb von 200 Zyklen. Trotz der geringfügig niedrigeren absoluten Kapazität wird die Energiedichte bei dem Vollzellensystem Si/C-LFP im Vergleich zum Vollzellensystem Graphit-LFP um 30 % nach dem ersten Zyklus bzw. um 27 % nach der Formierung signifikant erhöht. Die Substitution von Graphit durch das Si/C-Komposit XG-Si/C reduziert hier das Gewicht des gesamten Vollzellensystems um 28 % bezogen auf die Masse der Elektrodenbeschichtungen. Diese Gewichtsreduzierung führt somit aufgrund des Einsatzes eines innovativen Vollzellensystems bei dem anodenseitig konventionell verwendeter Graphit teilweise durch Si/C-Komposit substituiert ist nachweislich zu einer Erhöhung der Energiedichte über mehr als 200 Zyklen.

5.3.4 Vorkonditionierung der Anode

Aus den zuvor diskutierten Ergebnissen ist ersichtlich, dass das Vollzellensystem Si/C-LFP insbesondere bei der Zyklisierung mit einer Entladungstiefe von 100 % eine noch unzureichende Zyklenstabilität für eine kommerzielle Anwendung aufweist. Der Grund dafür besteht in den zuvor beschriebenen Degradationsmechanismen und überwiegend in

der kontinuierlichen Rekonstruktion der SEI bedingt durch die Veränderung der Elektrodenstruktur während der Lithiierung/Delithiierung der Siliciumanode. Dies wird zusätzlich durch die geringe Coulomb-Effizienz verdeutlicht, die für eine hohe Zyklenstabilität unzureichend ist (vgl. Tabelle 5.30). Aus Abbildung 5.27b ist erkennbar, dass die Effizienz insbesondere der ersten beiden Zyklen einen erheblichen Lithiumverlust der Kathode innerhalb einer Vollzelle während der Formierung der Siliciumanode bedeutet. Aus diesem Grund soll ein weiteres Experiment zeigen, inwieweit dieses Problem behoben werden kann. In diesem Experiment wird eine Siliciumanode, die im Zusammenhang mit einer LFP-Kathode mit einer Zellbilanzierung von $N/P = 1,8$ ausgewählt wird, vorkonditioniert. Das heißt, diese Siliciumanode wird zunächst mit einer GE aus metallischem Lithium in einer Zweielektrodenanordnung in Anlehnung an Prüfplan 7 innerhalb von 7 Zyklen galvanostatisch zyklisiert. Abbildung 5.36 zeigt die spezifische Kapazität und die Effizienz dieser Elektrode in Abhängigkeit der Zyklenzahl.

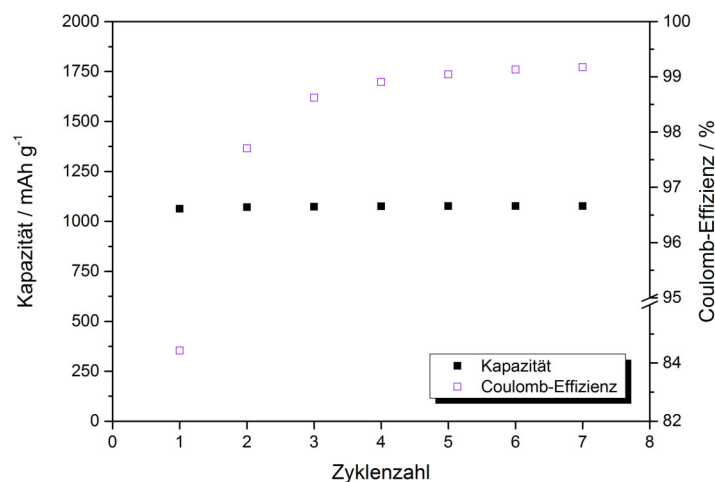


Abbildung 5.36: Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.27 hergestellten Siliciumanode bei der galvanostatischen Zyklisierung in einer Knopfzelle in Anlehnung an Prüfplan 7 mit einer C-Rate von $C/5$ während der Zyklisierung. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch $1,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Die Ergebnisse hinsichtlich der Zyklisierung der Elektrode in der Knopfzelle (vgl. Abbildung 5.36) sind vergleichbar mit denen der Zyklisierung der Elektrode in der Swagelok®-T-Zelle (vgl. Abbildung 5.27b). Es wird lediglich eine höhere Effizienz der Elektrode in der Knopfzelle beobachtet, die auf die größere absolute Elektrodenfläche und

dementsprechend geringeren irreversiblen Kapazitätsverlusten aufgrund von Kanten-
effekten sowie der geringeren C-Rate (C/5 gegenüber C/2) zurückzuführen ist.

Danach wird die Siliciumanode im delithiierten Zustand wieder aus der elektrochemischen Zelle entfernt und mit der vorher ausgewählten, dazugehörigen LFP-Kathode in einer neuen elektrochemischen Zelle vereint. Sodann wird die Vollzelle mit vorkonditionierter Siliciumanode, wie zuvor durchgeführt, nach Prüfplan 9 (100 % DoD) zyklisiert. Zusätzlich findet auch hier ein Vergleich mit dem Vollzellensystem Graphit-LFP statt. Dazu wird dem Vollzellensystem Si/C-LFP mit vorkonditionierter Siliciumelektrode eine Vollzelle mit Graphitanode und LFP-Kathode mit vergleichbarem N/P-Verhältnis gegenübergestellt, deren Zyklisierung ebenfalls unter gleichen elektrochemischen Rahmenbedingungen stattfindet. Bei dem Vollzellensystem Graphit-LFP wird die Graphitanode jedoch nicht vorkonditioniert. Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung sind in Abbildung 5.37 dargestellt.

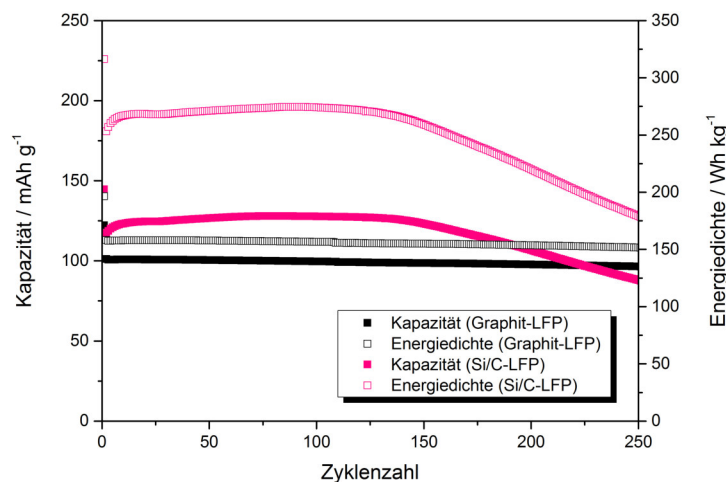


Abbildung 5.37: Spezifische Entladekapazität und Energiedichte einer Graphit-LFP bzw. Si/C-LFP-Vollzelle mit vorkonditionierter Siliciumanode mit einem N/P-Verhältnis von 1,8 mit den entsprechend nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathoden und Anoden bei der galvanostatischen Zyklisierung (100 % DoD) nach Prüfplan 9. Die spezifische Entladekapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Kathode, die flächenspezifisch im Mittel $6,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt.

Die Si/C-LFP-Vollzelle mit vorkonditionierter Siliciumanode liefert eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $145 \text{ mA h} \cdot \text{g}^{-1}$ mit einer Effizienz von 97,4 %. Die hohe Effizienz ist hier auf die Vorkonditionierung der Siliciumanode zurückzuführen, wobei die SEI-Bildung und notwendige Strukturänderungen der Elektrodenmorphologie

(vgl. Kapitel 5.2.3) initiiert werden. Im weiteren Zyklisierungsverlauf verläuft die Zyklisierung bei einer mittleren reversiblen Kapazität von $126 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ zunächst stabil, wobei nach ca. 140 Zyklen die Zelldegradation einsetzt. Offensichtlich nimmt der kathodenseitige Lithiumverlust zu diesem Zeitpunkt aufgrund der zuvor diskutierten anodenseitigen Degradationsmechanismen ein erhebliches Maß an. Nach 250 Zyklen beträgt der Kapazitätsverlust sodann 30 % bezogen auf die mittlere reversible Kapazität von $126 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Während des Zyklisierungsverlaufs beträgt die Effizienz im Mittel 99,7 %. Die Energiedichte beläuft sich aufgrund der hohen reversiblen Kapazität während des Zyklisierungsverlaufs im Mittel auf $250 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Demgegenüber erreicht die Graphit-LFP-Vollzelle eine reversible Kapazität nach dem ersten Zyklus von $122 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ mit einer Effizienz von 81,9 %. Die im Vergleich zum Vollzellensystem Si/C-LFP geringere reversible Kapazität ist auf die höheren irreversiblen Ladungsmengenverluste während der Formierung zurückzuführen. Im weiteren Zyklisierungsverlauf beträgt die reversible Kapazität im Mittel $99 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ und verläuft nahezu konstant, wobei eine Effizienz im Mittel von 99,9 % registriert wird. Nach 250 Zyklen beträgt der Kapazitätsverlust hier lediglich 5 %. Die Energiedichte beläuft sich während des Zyklisierungsverlaufs im Mittel auf $156 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Im Vergleich der beiden Vollzellensysteme wird deutlich, dass die anodenseitige Substitution von Graphit durch Silicium signifikant die Leistungsfähigkeit einer Vollzelle erhöht. Die Substitution von Graphit durch das Si/C-Komposit XG-Si/C reduziert hier das Gewicht des gesamten Vollzellensystems um 28 % bezogen auf die Masse der Elektrodenbeschichtungen. Im Vergleich zum Vollzellensystem Graphit-LFP führt die Gewichtsreduzierung sowie die Erhöhung der reversiblen Kapazität zu einer Steigerung der Energiedichte im Zyklisierungsverlauf um 60 %. Abschließend kann zudem festgehalten werden, dass im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Ergebnissen (vgl. Abbildung 5.31) mit vergleichbarem N/P-Verhältnis und bei der Zyklisierung mit einer Entladungstiefe von 100 % durch die Vorkonditionierung der Siliciumanode eine signifikante Steigerung der Leistungsfähigkeit des Vollzellensystems Si/C-LFP erzielt wird. Dies wird insbesondere durch eine im Vergleich wesentlich höhere Coulomb-Effizienz sowie höheren Zyklenstabilität während des Zyklisierungsverlaufs verdeutlicht.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch Einsatz verschiedener Silicium-basierter Aktivmaterialien der Einfluss der Elektrodenstruktur von Siliciumelektroden für LIB auf ihre elektrochemische Leistungsfähigkeit untersucht. Im Vergleich zur aktuellen Literatur wurden Einflussfaktoren, wie die Elektrodenzusammensetzung, die Art des Binderpolymers, die Modifikation der SEI, die elektrochemischen Rahmenbedingungen sowie die Modifikation des Aktivmaterials nicht isoliert betrachtet sondern auf Grundlage vergleichbarer Rahmenbedingungen in ihrer Gesamtheit beurteilt. Die herausgearbeiteten Erkenntnisse wurden dazu genutzt, um eine leistungsfähige Siliciumanode zu entwickeln, die in Kombination mit einer LFP-Kathode eine Grundlage zur Untersuchung verschiedener Betriebsweisen von Si/C-LFP-Vollzellen bildete. Dabei konnte erstmalig unter vergleichbaren Rahmenbedingungen demonstriert werden, inwieweit die Energiedichte einer LIB durch Substitution von konventionellem Graphit durch Silicium gesteigert werden kann.

Die extreme Volumenänderung während der Lithiierung/Delithiierung von Silicium und der dadurch bedingten mechanischen Belastung des Aktivmaterials und der gesamten Elektrodenstruktur sowie der Beschädigung und kontinuierlichen Rekonstruktion der SEI, erweist sich als Kernproblem bei der Verwendung von Silicium als Anodenaktivmaterial in LIB. Um diese Problematik zu umgehen, gilt es die Volumenänderung möglichst innerhalb der Elektrodenstruktur zu kompensieren sowie die SEI zu stabilisieren. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Elektrodenzusammensetzung dabei eine wichtige Rolle spielt. Durch die Anhebung des Rußanteils wird die elektrochemische Anbindung des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur erhöht, wodurch die Polarisierung sinkt und die spezifische Kapazität steigt. Ein höherer Rußanteil führt jedoch gleichzeitig zu höheren irreversiblen Ladungsmengenverlusten aufgrund der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der gesamten Elektrode und senkt die interpartikuläre Haftfestigkeit und die Zyklenstabilität bei vergleichbarem Binderanteil.

Durch Erhöhung des Siliciumanteils kann die Höhe der spezifischen Kapazität der Elektrode gezielt eingestellt werden. Ein höherer Siliciumanteil führt jedoch bei vergleichbarem Binderanteil zu einer Verminderung der Zyklenstabilität, da der Grad der mechanischen Belastung innerhalb der Elektrodenstruktur zunimmt.

Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Binderpolymere auf die Elektrodenstruktur und das elektrochemische Verhalten untersucht. Es wurde deutlich, dass nicht nur die interpartikuläre Haftfestigkeit, die durch die Interaktion des Binderpolymers mit dem Aktivmaterial hervorgerufen wird, sondern auch die resultierende Morphologie der Elektrodenstruktur die Zyklenstabilität der Siliciumelektrode entscheidend beeinflusst. Eine herstellungsbedingte dicht gepackte Elektrodenstruktur auf Basis von PI führte, infolge der SEI-Bildung und der dadurch weiteren Abnahme der Elektrodenporosität, zu einer geringen Zyklenstabilität. Demgegenüber konnte durch Verwendung von PAA als Binderpolymer mit vergleichbarer interpartikulärer Haftfestigkeit die herstellungsbedingte Elektrodenporosität angehoben und damit die Zyklenstabilität der Siliciumelektrode signifikant gesteigert werden.

In diesem Zusammenhang wurde zudem der Einfluss des Prozesslösungsmittels bei der Herstellung der Elektroden auf das elektrochemische Verhalten analysiert. Es konnte durch eine modifizierte thermogravimetrische Analyse belegt werden, dass die Prozessierung von Silicium ausschließlich in Wasser zur zusätzlichen Oxidation von Silicium führt. Unter Zugabe von Ethanol oder der ausschließlichen Prozessierung in Ethanol konnte dieser Mechanismus inhibiert oder zumindest innerhalb der Prozessdauer erheblich verzögert werden. Infolgedessen wurde beobachtet, dass Siliciumelektroden, bei deren Herstellung ausschließlich Wasser als Prozesslösungsmittel verwendet wurde, eine geringere spezifische Kapazität aufgrund des erhöhten SiO_2 -Anteils aufwiesen als Siliciumelektroden, bei deren Herstellung ein Ethanol-Wasser-Gemisch oder reiner Ethanol als Prozesslösungsmittel diente.

In Übereinstimmung mit der Literatur konnte außerdem gezeigt werden, dass durch Einsatz von FEC als Elektrolytadditiv die Zyklenstabilität von Siliciumelektroden signifikant erhöht werden kann. Im Gegensatz zum Standardelektrolyten führen die Zersetzungsprodukte von FEC zu einer mechanischen Stabilisierung der SEI.

Weiterhin wurde dargelegt, dass durch die Kontrolle der elektrochemischen Rahmenbedingungen die Leistungsfähigkeit der Siliciumelektroden gezielt beeinflusst werden kann. Das untere Abschaltpotential bestimmt simultan den Lithiierungsgrad des Aktivmaterials und somit den Grad der mechanischen Belastung des Aktivmaterials sowie der gesamten Elektrodenstruktur. Das obere Abschaltpotential hat geringfügigen Einfluss auf die Dynamik der SEI sowie den Delithiierungsgrad. Zudem wurde der Einfluss der Stromdichte auf die elektrochemische Kinetik der Siliciumelektroden untersucht. Es zeigte sich, dass der kinetisch limitierende Prozess die Lithiierung des Aktivmaterials darstellt und eine LIB mit Siliciumelektrode während eines Ladeprozesses dementsprechend nicht hochstromfähig ist. Demgegenüber kann die Delithiierung einer Siliciumelektrode durchaus bei einer hohen Stromdichte stattfinden.

Durch Einsatz verschiedener, im Labormaßstab synthetisierter Si/C-Komposite wurde der Einfluss der Aktivmaterialmodifikation auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit von Siliciumelektroden untersucht. Die spezifische Oberfläche des Aktivmaterials hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Höhe irreversibler Ladungsmengenverluste während der initialen Lithiierung. Es zeigte sich, dass eine größere spezifische Oberfläche und dadurch für Nebenreaktionen zusätzlich vorhandene reaktive Oberfläche, die Coulomb-Effizienz der Siliciumelektrode während der initialen Lithiierung herabsetzt. Weiterhin konnte durch Modifikation von Siliciumpartikeln mit CNT eine signifikante Verbesserung der elektrochemischen Anbindung der Siliciumpartikel innerhalb eines Si/C-Komposits, bestehend aus Silicium und reduziertem Graphenoxid, demonstriert werden. Es wurde nachgewiesen, dass durch die Modifikation des Aktivmaterials mit CNT im Gegensatz zum nicht-modifizierten Aktivmaterial eine mechanisch flexiblere Verbindung zur Oberfläche des reduzierten Graphenoxids hergestellt werden kann und somit diese Verbesserung des gesamten elektrischen und ionischen Leitfähigkeitsnetzwerkes die Reaktionskinetik hinsichtlich des Ladungsaustauschs steigert. Dies wurde durch eine im Vergleich signifikante Erhöhung der Zyklenstabilität, geringeren Überspannungsverlusten und der Verminderung von Elektrodenwiderständen verdeutlicht.

Am Beispiel einer ausgewählten Siliciumelektrode auf Basis eines kommerziell verfügbaren Si/C-Komposits wurde eine umfassende Degradationsanalyse vorgestellt. Im Vergleich zur aktuellen Literatur wurde dabei nicht nur das Degradationsverhalten einzelner Siliciumpartikel untersucht sondern die Elektrodenstruktur in ihrer Gesamtheit

detailliert betrachtet und analysiert. Es wurde festgestellt, dass sich die Elektrodemorphologie in Abhängigkeit der Zyklenzahl verändert. Die kontinuierliche SEI-Bildung führt dabei zu einer Verminderung der Porosität der Elektrodenstruktur, wodurch Elektrodenwiderstände erhöht und insbesondere die ionische Anbindung des Aktivmaterials innerhalb der Elektrodenstruktur beeinträchtigt wird. In der Folge konnte in Abhängigkeit der Zyklenzahl eine Abnahme der Kapazität beobachtet werden. Außerdem wurde nachgewiesen, dass durch voranschreitende Rissbildung innerhalb der Elektrodenstruktur ein notwendiges leeres Raumvolumen geschaffen wird, das nach ca. 100 Zyklen die Volumenausdehnung des Aktivmaterials insoweit kompensiert, dass in der Folge eine nahezu stabile Zyklisierung ermöglicht wird.

Unter Berücksichtigung der zuvor dargestellten Erkenntnisse wurde abschließend eine Anode entwickelt bei der teilweise Graphit durch ein Si/C-Komposit substituiert wurde. Diese Anode wurde mit einer LFP-Kathode in einer Vollzelle vereint. Unter vergleichbaren Bedingungen wurde dabei der Einfluss des N/P-Verhältnisses auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Vollzelle untersucht. Es wurde gezeigt, dass durch Erhöhung des N/P-Verhältnisses ($N/P > 1$) einerseits die absolute Kapazität sowie die Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus herabgesetzt werden. Andererseits werden infolgedessen jedoch die Zyklenstabilität und die Coulomb-Effizienz während des Zyklisierungsverlaufs erhöht. Desweiteren wurden verschiedene Betriebsweisen untersucht, um die Zyklenstabilität der Vollzellen zu erhöhen. Durch eine Überdimensionierung der Kathode ($N/P = 0,8$) wurde der Lithiumgehalt zur Kompensation irreversibler Ladungsmengenverluste insbesondere während des ersten Zyklus gezielt erhöht. Dabei wurde messtechnisch sichergestellt, dass eine Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche ausgeschlossen war. Diese Betriebsweise hat jedoch zu keiner signifikanten Verbesserung der Zyklenstabilität geführt.

Sodann wurde die Relevanz des Einsatzes des Vollzellensystems Si/C-LFP für den kommerziellen Anwendungsbereich untersucht, wobei während der Zyklisierung, wie kommerziell üblich, die Entladungstiefe auf 60 % begrenzt wurde. Das Vollzellensystem Si/C-LFP ist dabei dem Vollzellensystem Graphit-LFP durch die Verwendung zweier repräsentativer Vollzellen mit nahezu gleicher absoluter Kapazität, gleichem N/P-Verhältnis und unter gleichen elektrochemischen Rahmenbedingungen gegenübergestellt sowie analysiert und bewertet worden. In diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass

durch die anodenseitige Substitution von Graphit durch Silicium das Gewicht des gesamten Vollzellensystems um 28 % bezogen auf die Masse der Elektrodenbeschichtungen reduziert und somit innerhalb von 200 Zyklen die Energiedichte um 27 % bei dem Vollzellensystem Si/C-LFP im Vergleich zum Vollzellensystem Graphit-LFP erhöht wird.

Weiterhin wurde eine Vorkonditionierung der Siliciumelektrode vorgenommen, wobei diese zunächst gegenüber metallischem Lithium betrieben wurde. Diese vorkonditionierte Siliciumelektrode wurde dann in einer Vollzelle verwendet. Durch die Vorkonditionierung der Siliciumelektrode konnten irreversible Ladungsmengenverluste insbesondere während des ersten Zyklus sowie während des Zyklisierungsverlaufs vorgebeugt und signifikant reduziert werden. Dies äußerte sich zudem in einer erheblichen Steigerung der Zyklenstabilität der Vollzelle. Weiterhin wurde dargelegt, dass die Vorkonditionierung der Siliciumelektrode zu einer wesentlich höheren reversiblen Kapazität der Vollzelle bei vergleichbarem N/P-Verhältnis im Vergleich zu einer Vollzelle mit nicht-vorkonditionierter Siliciumelektrode führt. Ferner zeigte der Vergleich einer Vollzelle mit vorkonditionierter Siliciumelektrode und einer Vollzelle mit Graphitanode unter vergleichbaren Rahmenbedingungen und der Zyklisierung mit 100 % Entladungstiefe eine Erhöhung der Energiedichte um 60 % für eine Dauer von mindestens 250 Zyklen.

6.2 Ausblick

Die in dieser Arbeit durchgeführte Präparation der Siliciumelektroden wurde im Labormaßstab durchgeführt. Um eine anwendungsnahe Verwendung der Siliciumelektroden zu demonstrieren, müssen die entwickelten Elektrodenrezepturen in den Technikumsmaßstab überführt werden. Im Hinblick auf eine kommerzielle Herstellung von Siliciumelektroden sind, im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten Parametern, der Feststoffanteil der Elektrodispersionen sowie die Aktivmassenbeladung der Elektrodenbeschichtungen zu erhöhen. Dazu sind anwendungsnahe Dispersions- und Beschichtungsgeräte notwendig. Desweiteren ist es erforderlich zu überprüfen inwieweit innerhalb der Elektrodenzusammensetzung der Aktivmaterialanteil erhöht bzw. der Binderanteil reduziert werden kann, um eine vergleichbare elektrochemische Leistungsfähigkeit der Siliciumelektrode zu erreichen.

In dieser Arbeit konnten Si/C-LFP-Vollzellen entwickelt werden, die bei verschiedenen Betriebsweisen, im Vergleich zur aktuellen Literatur, eine weitaus höhere elektrochemische Leistungsfähigkeit und Zyklenbeständigkeit aufwiesen. Allerdings sind die hier demonstrierten Ergebnisse zweifellos unzureichend, um das Vollzellensystem in einem nächsten Schritt auf eine kommerzielle Ebene zu überführen. Die Siliciumelektroden mit den hier vorgestellten Si/C-Kompositen zeigen im Allgemeinen eine relativ hohe Zyklenstabilität auf, was darauf schließen lässt, dass die mechanische Belastung infolge der Volumenausdehnung zu einer lediglich geringfügigen Beschädigung des Aktivmaterials sowie der Elektrodenstruktur führt. Als Kernproblem verbleibt hier die unzureichende mechanische Stabilität der SEI, die der Volumenänderung lediglich mangelhaft standhält und hauptsächlich für den kathodenseitigen Lithiumverlust und demzufolge die geringe Coulomb-Effizienz während des Zyklisierungsverlaufs verantwortlich ist. Für diese Problematik müssen weitere Lösungen gefunden werden. Der Lösungsansatz mit einer Vorkonditionierung der Anode, wie hier im Labormaßstab demonstriert, ist im Hinblick auf einen großtechnischen Einsatz äußerst fragwürdig, da dies enorme Kosten und einen erheblichen zusätzlichen Zeitaufwand bei der Herstellung bedeuten würde. Ein Lösungsansatz muss daher auf fundamentaler Ebene entwickelt werden. Einerseits wäre es materialsynthetisch sinnvoll eine zusätzliche Materialummantelung zu schaffen, die bedingt durch ihre Zusammensetzung und Beschaffenheit die Zersetzung des Elektrolyten

eventuell inhibiert und zudem Li^+ - sowie elektrisch leitfähig ist. Andererseits müssen weitere Elektrolytadditive entwickelt werden, deren Zersetzungsprodukte die SEI mechanisch effektiver stabilisiert. Nur durch die Lösung dieses Problems kann die Coulomb-Effizienz und somit die Zyklenstabilität der Vollzellen mit Siliciumanode weiter gesteigert werden.

Darüber hinaus muss untersucht werden, inwieweit sich die Substitution von konventionellem Graphit durch Silicium in einer LIB auf deren Herstellungskosten auswirkt. Für diesen Aspekt sind Informationen im Hinblick auf die industrierelevante Herstellung von Elektroden für LIB, einschließlich großtechnischer Materialsynthese, sowie weiterer Materialbeschaffung notwendig, die in dieser Arbeit nicht ermittelt werden konnten. Neben der Erhöhung der Energiedichte sowie einer vergleichbaren Zyklenbeständigkeit muss bei der anodenseitigen Substitution von Graphit durch Silicium sichergestellt sein, dass die Herstellungskosten dieser innovativen LIB-Elektrode im Gegensatz zum konventionellen System vergleichbar oder gar geringer sind. Dies sind die fundamentalen Anforderungen bei der Entwicklung zukünftiger LIB-Elektroden.

7. Literaturverzeichnis

- [1] P. Poizot, F. Dolhem, *Energy Environ. Sci.*, **4**, (6), **2011**, 2003.
- [2] B. Biegel, L. H. Hansen, J. Stoustrup, P. Andersen, S. Harbo, *Energy*, **66**, **2014**, 354–362.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, "*Energie der Zukunft - Eine Gesamtstrategie für die Energiewende*", gefunden unter: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiewende/gesamtstrategie.html>, (20.01.2015), **2015**.
- [4] M. Beaudin, H. Zareipour, A. Schellenberg, W. Rosehart in *Energy Storage for Smart Grids. Chapter 1 – Energy Storage for Mitigating the Variability of Renewable Electricity Sources* (Ed.: Pengwei Du, Ning Lu), Elsevier, Boston, **2015**.
- [5] A. Marongiu, M. Roscher, D. U. Sauer, *Applied Energy*, **137**, **2015**, 899–912.
- [6] D. Antiohos, M. Romano, J. Chen, J. M. in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites* (Ed.: S. Suzuki), InTech, **2013**.
- [7] R. Kötz, J.-C. Sauter, P. Ruch, P. Dietrich, F. N. Büchi, P. A. Magne, P. Varenne, *Journal of Power Sources*, **174**, (1), **2007**, 264–271.
- [8] S. K. Khaitan, M. Raju, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, (3), **2012**, 2344–2352.
- [9] B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources*, **195**, (9), **2010**, 2419–2430.
- [10] J. R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, **4**, (1), **2010**, 56.
- [11] Menahem Anderman, "*The Tesla Battery Report - Tesla Motors: Battery Technology, Analysis of the Gigafactory, and the Automakers' Perspectives*", gefunden unter: <https://www.advancedautobat.com/industry-reports/2014-Tesla-report/Extract-from-the-Tesla-battery-report.pdf>, (21.01.2015).
- [12] R. A. Huggins, *Journal of Power Sources*, **81-82**, **1999**, 13–19.
- [13] H. Jung, *Journal of Power Sources*, **115**, (2), **2003**, 346–351.
- [14] B. Gao, S. Sinha, L. Fleming, O. Zhou, *Adv. Mater.*, **13**, (11), **2001**, 816–819.
- [15] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [16] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Eds.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.

- [17] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Science*, 334, (6058), **2011**, 928–935.
- [18] J. Molenda, M. Mole in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* (Ed.: J. Cuppoletti), InTech, **2011**.
- [19] K. J. Vetter, *Elektrochemische Kinetik*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1961**.
- [20] P. W. Atkins, J. de Paula, C. A. Trapp, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim [u.a.], **2013**.
- [21] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1987**.
- [22] A. K. Padhi, *J. Electrochem. Soc.*, 144, (4), **1997**, 1188.
- [23] J.-K. Park, *Principles and applications of lithium secondary batteries*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [24] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, New York, **2002**.
- [25] J. O. Bockris, Reddy, Amulya K. N., M. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry*, Kluwer Academic, New York, **2000**.
- [26] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, 104, (10), **2004**, 4245–4270.
- [27] J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 414, (6861), **2001**, 359–367.
- [28] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *Electrochimica Acta*, 55, (1), **2009**, 288–297.
- [29] Hai Yen Tran, *Dissertation*, Universität Ulm, Ulm, **2011**.
- [30] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 15, (6), **1980**, 783–789.
- [31] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, 451, (7179), **2008**, 652–657.
- [32] G. Amatucci, *Solid State Ionics*, 83, (1-2), **1996**, 167–173.
- [33] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult, *Inorganics*, 2, (1), **2014**, 132–154.
- [34] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. Cohen, H.-J. Kim, M. Schmidt, *Electrochimica Acta*, 47, (27), **2002**, 4291–4306.
- [35] Y. Wu, A. Manthiram, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, (5), **2006**, A221.
- [36] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, 22, (3), **2010**, 691–714.

-
- [37] G. R. Dahlin, K. E. Strøm, *Lithium batteries. Research, technology, and applications*, Nova Science Publishers, New York, **2010**.
- [38] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *Journal of Power Sources*, *119-121*, **2003**, 171–174.
- [39] G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Ströbele, C. Vogler, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Journal of Power Sources*, *119-121*, **2003**, 247–251.
- [40] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, *104*, (10), **2004**, 4271–4302.
- [41] C.-M. Yang, H.-S. Kim, B.-K. Na, K.-S. Kum, B. W. Cho, *Journal of Power Sources*, *156*, (2), **2006**, 574–580.
- [42] P. Novák, K. Müller, Santhanam, K. S. V., O. Haas, *Chem. Rev.*, *97*, (1), **1997**, 207–282.
- [43] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. Veldhuis, *Journal of Power Sources*, *88*, (2), **2000**, 169–191.
- [44] K. Xu, *Chem. Rev.*, *104*, (10), **2004**, 4303–4418.
- [45] S. Sachan, C. A. Ray, S. A. Perusich, *Polym. Eng. Sci.*, *42*, (7), **2002**, 1469–1480.
- [46] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.*, *104*, (10), **2004**, 4419–4462.
- [47] M. Yang, J. Hou, *Membranes*, *2*, (3), **2012**, 367–383.
- [48] C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern batteries. An introduction to electrochemical power sources*, Arnold; Copublished in North, Central and South America by Wiley, London, New York, **1997**.
- [49] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *Journal of Power Sources*, *155*, (2), **2006**, 401–414.
- [50] Element Energy Limited, "*Cost and performance of EV batteries - Final report for The Committee on Climate Change*", gefunden unter: http://www.element-energy.co.uk/wordpress/wp-content/uploads/2012/06/CCC-battery-cost_-Element-Energy-report_March2012_Finalbis.pdf, (11.02.2015).
- [51] E. M. Erickson, C. Ghanty, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. Lett.*, *5*, (19), **2014**, 3313–3324.
- [52] C. M. Reddy, G. Rama Krishna, S. Ghosh, *CrystEngComm*, *12*, (8), **2010**, 2296.
- [53] R. A. Huggins, *Advanced batteries. Materials science aspects*, Springer, New York, London, **2009**.
- [54] T. Tran, K. Kinoshita, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *386*, (1-2), **1995**, 221–224.

- [55] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, **10**, (10), **1998**, 725–763.
- [56] J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **44**, (17), **1991**, 9170–9177.
- [57] S. Migge, G. Sandmann, D. Rahner, H. Dietz, W. Plieth, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **9**, (3), **2005**, 132–137.
- [58] X. Y. Song, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, (6), **1996**, L120.
- [59] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.*, **22**, (3), **2010**, 587–603.
- [60] A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, (3), **2011**, 176–184.
- [61] L. H. Huang, Z. H. Min, Q. Y. Zhang, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **36**, **2014**, 13–20.
- [62] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, (12), **1979**, 2047.
- [63] C. Wang, I. Kakwan, A. Appleby, F. E. Little, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **489**, (1-2), **2000**, 55–67.
- [64] C. Brissot, M. Rosso, J.-N. Chazalviel, S. Lascaud, *Journal of Power Sources*, **81-82**, **1999**, 925–929.
- [65] S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Surf. Interface Anal.*, **37**, (10), **2005**, 773–781.
- [66] E. Peled, *Journal of Power Sources*, **9**, (3), **1983**, 253–266.
- [67] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit*, **33**, (6), **1999**, 320–332.
- [68] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem. B*, **101**, (12), **1997**, 2195–2206.
- [69] J. Xu, Y. Hu, T. liu, X. Wu, *Nano Energy*, **5**, **2014**, 67–73.
- [70] C. Kim, N. S. Norberg, C. T. Alexander, R. Kostecki, J. Cabana, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, (9), **2013**, 1214–1222.
- [71] C. Y. Ouyang, Z. Y. Zhong, M. S. Lei, *Electrochemistry Communications*, **9**, (5), **2007**, 1107–1112.
- [72] E. M. Sorensen, S. J. Barry, H.-K. Jung, J. M. Rondinelli, J. T. Vaughey, K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **18**, (2), **2006**, 482–489.
- [73] W. Fang, X. Cheng, P. Zuo, Y. Ma, G. Yin, *Electrochimica Acta*, **93**, **2013**, 173–178.
- [74] J. Lu, C. Nan, Q. Peng, Y. Li, *Journal of Power Sources*, **202**, **2012**, 246–252.

-
- [75] K. A. Seid, J. C. Badot, O. Dubrunfaut, M. T. Caldes, N. Stephant, L. Gautier, D. Guyomard, B. Lestriez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, (45), **2013**, 19790.
- [76] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, (16), **2008**, 2930–2946.
- [77] D. P. Singh, F. M. Mulder, A. M. Abdelkader, M. Wagemaker, *Adv. Energy Mater.*, **3**, (5), **2013**, 572–578.
- [78] C. Fongy, A.-C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, (7), **2010**, A885.
- [79] S.-L. Chou, Y. Pan, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **16**, (38), **2014**, 20347–20359.
- [80] J. Xu, S.-L. Chou, Q.-f. Gu, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Journal of Power Sources*, **225**, **2013**, 172–178.
- [81] S. Lux, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2011**.
- [82] S. Wennig, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, **2015**.
- [83] J.-H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.-M. Choi, *Journal of Power Sources*, **147**, (1-2), **2005**, 249–255.
- [84] B. Bitsch, J. Dittmann, M. Schmitt, P. Scharfer, W. Schabel, N. Willenbacher, *Journal of Power Sources*, **265**, **2014**, 81–90.
- [85] T. Zhang, Y. He, L. Ge, R. Fu, X. Zhang, Y. Huang, *Journal of Power Sources*, **240**, **2013**, 766–771.
- [86] L. Han, S. W. Wang, F. Xiao, *AMR*, **765-767**, **2013**, 3184–3187.
- [87] W. Haselrieder, S. Ivanov, D. K. Christen, H. Bockholt, A. Kwade, *ECS Transactions*, **50**, (26), **2013**, 59–70.
- [88] H. Wu, Y. Cui, *Nano Today*, **7**, (5), **2012**, 414–429.
- [89] M. Yoshio, T. Tsumura, N. Dimov, *Journal of Power Sources*, **146**, (1-2), **2005**, 10–14.
- [90] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, *Journal of Power Sources*, **163**, (2), **2007**, 1003–1039.
- [91] N. Nitta, G. Yushin, *Part. Part. Syst. Charact.*, **31**, (3), **2014**, 317–336.
- [92] F. Press, R. Siever, J. Grotzinger, *Allgemeine Geologie*, Spektrum, Akad. Verl., Berlin, Heidelberg, **2008**.

- [93] W.-J. Zhang, *Journal of Power Sources*, 196, (3), **2011**, 877–885.
- [94] R. A. Sharma, *J. Electrochem. Soc.*, 123, (12), **1976**, 1763.
- [95] C. J. Wen, R. A. Huggins, *Journal of Solid State Chemistry*, 37, (3), **1981**, 271–278.
- [96] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, (5), **2004**, A93.
- [97] X. H. Liu, J. Y. Huang, *Energy Environ. Sci.*, 4, (10), **2011**, 3844.
- [98] J. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 154, (3), **2007**, A156.
- [99] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, Y. Cui, *Adv. Mater.*, 25, (36), **2013**, 4966–4985.
- [100] V. A. Sethuraman, M. J. Chon, M. Shimshak, V. Srinivasan, P. R. Guduru, *Journal of Power Sources*, 195, (15), **2010**, 5062–5066.
- [101] V. A. Sethuraman, M. J. Chon, M. Shimshak, N. van Winkle, P. R. Guduru, *Electrochemistry Communications*, 12, (11), **2010**, 1614–1617.
- [102] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, F. Ozanam, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocaru, M. Cassir, P. Marcus, *Applied Surface Science*, 266, **2013**, 5–16.
- [103] M. J. Chon, V. A. Sethuraman, A. McCormick, V. Srinivasan, P. R. Guduru, *Phys. Rev. Lett.*, 107, (4), **2011**.
- [104] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, *Journal of Power Sources*, 267, **2014**, 469–490.
- [105] R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T.-M. Lu, P. N. Kumta, N. Koratkar, *Small*, 5, (20), **2009**, 2236–2242.
- [106] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, Y. Cui, *Journal of Power Sources*, 189, (2), **2009**, 1132–1140.
- [107] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochemistry Communications*, 14, (1), **2012**, 47–50.
- [108] J. Saint, M. Morcrette, D. Larcher, L. Laffont, S. Beattie, J.-P. Pérès, D. Talaga, M. Couzi, J.-M. Tarascon, *Adv. Funct. Mater.*, 17, (11), **2007**, 1765–1774.
- [109] B. Philippe, R. Dedryvère, J. Allouche, F. Lindgren, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.*, 24, (6), **2012**, 1107–1115.
- [110] S. Shiraishi, K. Kanamura, Z.-i. Takehara, *Langmuir*, 13, (13), **1997**, 3542–3549.
- [111] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, K. Edström, *Chem. Mater.*, 25, (3), **2013**, 394–404.

-
- [112] D. E. Arreaga-Salas, A. K. Sra, K. Roodenko, Y. J. Chabal, C. L. Hinkle, *J. Phys. Chem. C*, **116**, (16), **2012**, 9072–9077.
- [113] Y. M. Lee, J. Y. Lee, H.-T. Shim, J. K. Lee, J.-K. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (6), **2007**, A515.
- [114] C. Wang, A. John Appleby, F. E. Little, *Journal of Power Sources*, **93**, (1-2), **2001**, 174–185.
- [115] I.-S. Kim, P. N. Kumta, *Journal of Power Sources*, **136**, (1), **2004**, 145–149.
- [116] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, M. Rosso, F. Ozanam, A. Seyeux, A. Gohier, P. Tran-Van, M. Cassir, P. Marcus, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, (15), **2014**, 13023–13033.
- [117] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. Jun Mo, N. Pei, *Proceedings of the 12th International Conference on Solid State*, **135**, (1–4), **2000**, 181–191.
- [118] P. Hovington, M. Dontigny, A. Guerfi, J. Trottier, M. Lagacé, A. Mauger, C. M. Julien, K. Zaghib, *Journal of Power Sources*, **248**, **2014**, 457–464.
- [119] U. S. Vogl, P. K. Das, A. Z. Weber, M. Winter, R. Kostecki, S. F. Lux, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, **30**, (34), **2014**, 10299–10307.
- [120] P. R. Raimann, N. S. Hochgatterer, C. Korepp, K. C. Möller, M. Winter, H. Schröttner, F. Hofer, J. O. Besenhard, *Ionics*, **12**, (4-5), **2006**, 253–255.
- [121] J. S. Kim, W. Choi, K. Y. Cho, D. Byun, J. Lim, J. K. Lee, *Journal of Power Sources*, **244**, **2013**, 521–526.
- [122] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochemistry Communications*, **9**, (12), **2007**, 2801–2806.
- [123] J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, D. Larcher, *Chem. Mater.*, **22**, (3), **2010**, 1229–1241.
- [124] N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, (5), **2008**, A76.
- [125] J.-S. Bridel, T. Azaïs, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, D. Larcher, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, (6), **2011**, A750.
- [126] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, (11), **2009**, A215.
- [127] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, (11), **2010**, 3004–3010.

- [128] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, G. Yushin, *Science (New York, N.Y.)*, **334**, (6052), **2011**, 75–79.
- [129] B. Koo, H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, (35), **2012**, 8762–8767.
- [130] H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M. T. McDowell, Z. Bao, Y. Cui, *Nature communications*, **4**, **2013**, 1943.
- [131] H. Li, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, (11), **1999**, 547.
- [132] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, (9), **2003**, A194.
- [133] H. Kim, M. Seo, M.-H. Park, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, (12), **2010**, 2146–2149.
- [134] K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, (12), **2010**, A1354.
- [135] T. D. Hatchard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, (6), **2004**, A838.
- [136] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, *Energy Environ. Sci.*, **6**, (7), **2013**, 2145.
- [137] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, J. Y. Huang, *ACS Nano*, **6**, (2), **2012**, 1522–1531.
- [138] M. T. McDowell, S. W. Lee, J. T. Harris, B. A. Korgel, C. Wang, W. D. Nix, Y. Cui, *Nano Lett.*, **13**, (2), **2013**, 758–764.
- [139] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nature nanotechnology*, **3**, (1), **2008**, 31–35.
- [140] S. W. Lee, M. T. McDowell, L. A. Berla, W. D. Nix, Y. Cui, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **109**, (11), **2012**, 4080–4085.
- [141] M.-H. Park, M. G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, *Nano letters*, **9**, (11), **2009**, 3844–3847.
- [142] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, Y. Cui, *Nano letters*, **11**, (7), **2011**, 2949–2954.
- [143] J. Yin, M. Wada, K. Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, (3), **2006**, A472.
- [144] X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M. J. Sailor, J.-G. Zhang, J. Liu, *Nature communications*, **5**, **2014**, 4105.

-
- [145] R. Ayouchi, R. Schwarz, L. V. Melo, R. Ramalho, E. Alves, C. P. Marques, L. Santos, R. Almeida, O. Conde, *Applied Surface Science*, 255, (10), **2009**, 5299–5302.
- [146] C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, *Chemical Society reviews*, 39, (8), **2010**, 3115–3141.
- [147] C. S. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 145, (8), **1998**, 2751.
- [148] M.-S. Wang, L.-Z. Fan, *Journal of Power Sources*, 244, **2013**, 570–574.
- [149] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 149, (12), **2002**, A1598.
- [150] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novák, F.-M. Petrat, *Chem. Commun.*, (12), **2005**, 1566.
- [151] S. H. Choi, D. S. Jung, J. W. Choi, Y. C. Kang, *Chem. Eur. J.*, 21, (5), **2015**, 2076–2082.
- [152] X. Feng, J. Yang, Y. Bie, J. Wang, Y. Nuli, W. Lu, *Nanoscale*, 6, (21), **2014**, 12532–12539.
- [153] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R. J. Staniewicz, *Journal of Power Sources*, 146, (1-2), **2005**, 90–96.
- [154] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochimica Acta*, 47, (9), **2002**, 1423–1439.
- [155] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir*, 28, (1), **2012**, 965–976.
- [156] M. Nie, D. P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B. L. Lucht, *J. Phys. Chem. C*, 117, (26), **2013**, 13403–13412.
- [157] N.-S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S.-S. Kim, *Journal of Power Sources*, 161, (2), **2006**, 1254–1259.
- [158] J. S. Kim, D. Byun, J. K. Lee, *Current Applied Physics*, 14, (4), **2014**, 596–602.
- [159] Y. Eker, K. Kierzek, E. Raymundo-Piñero, J. Machnikowski, F. Béguin, *Electrochimica Acta*, 55, (3), **2010**, 729–736.
- [160] M. N. Obrovac, L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, 154, (2), **2007**, A103.
- [161] C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Chagnes, A. Gohier, S. Zanna, A. Seyeux, P. Tran-Van, C.-S. Cojocaru, M. Cassir, P. Marcus, *J. Phys. Chem. C*, 118, (6), **2014**, 2919–2928.

- [162] V. Chakrapani, F. Rusli, M. A. Filler, P. A. Kohl, *Journal of Power Sources*, 205, **2012**, 433–438.
- [163] L. Leveau, B. Laïk, J.-P. Pereira-Ramos, A. Gohier, P. Tran-Van, C.-S. Cojocaru, *Electrochimica Acta*, 157, **2015**, 218–224.
- [164] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chem. Rev.*, 114, (23), **2014**, 11444–11502.
- [165] L.-F. Cui, Y. Yang, C.-M. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.*, 9, (9), **2009**, 3370–3374.
- [166] J.-G. Ren, Q.-H. Wu, G. Hong, W.-J. Zhang, H. Wu, K. Amine, J. Yang, S.-T. Lee, *Energy Technology*, 1, (1), **2013**, 77–84.
- [167] K. Eom, T. Joshi, A. Bordes, I. Do, T. F. Fuller, *Journal of Power Sources*, 249, **2014**, 118–124.
- [168] J.-K. Kim, G.-B. Cho, H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-K. Cho, K.-W. Kim, A. Matic, P. Jacobsson, J.-H. Ahn, *Solid State Ionics*, 268, **2014**, 256–260.
- [169] H. Kim, K. E. Kweon, C.-Y. Chou, J. G. Ekerdt, G. S. Hwang, *J. Phys. Chem. C*, 114, (41), **2010**, 17942–17946.
- [170] C. C. Nguyen, S.-W. Song, *Electrochimica Acta*, 55, (8), **2010**, 3026–3033.
- [171] H. Wiggers, R. Starke, P. Roth, *Chemical Engineering & Technology*, 24, (3), **2001**, 261–264.
- [172] Y. H. Sehlleier, S. Dobrowolny, I. Plümel, L. Xiao, F. Mahlendorf, A. Heinzel, C. Schulz, H. Wiggers, *J Appl Electrochem*, **2015**, 1.
- [173] S. Howdle, *Polymer*, 41, (19), **2000**, 7273–7277.
- [174] L. Xiao, Y. H. Sehlleier, S. Dobrowolny, H. Orthner, F. Mahlendorf, A. Heinzel, C. Schulz, H. Wiggers, *CHEMELECTROCHEM*, (2), **2015**, 1983.
- [175] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, (6), **1958**, 1339.
- [176] K. M. Kim, W. S. Jeon, I. J. Chung, S. H. Chang, *Journal of Power Sources*, 83, (1-2), **1999**, 108–113.
- [177] G.-W. Lee, J. H. Ryu, W. Han, K. H. Ahn, S. M. Oh, *Journal of Power Sources*, 195, (18), **2010**, 6049–6054.
- [178] S. Klink, E. Madej, E. Ventosa, A. Lindner, W. Schuhmann, F. La Mantia, *Electrochemistry Communications*, 22, **2012**, 120–123.
- [179] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, (2), **1938**, 309–319.

-
- [180] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie I*, Springer, Berlin u.a., **2009**.
- [181] A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst*, **88**, (1053), **1963**, 906.
- [182] R. Schlögl, *Chem. Unserer Zeit*, **28**, (4), **1994**, 166–179.
- [183] N. Karube, K. Yamamoto, M. Kamiyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**, (1), **1963**, 11–18.
- [184] N. Lagali (Ed.) *Confocal Laser Microscopy - Principles and Applications in Medicine, Biology, and the Food Sciences*, InTech, **2013**.
- [185] D. Muhs, H. Wittel, D. Jannasch, J. Voßiek, *Maschinenelemente*, Vieweg, Wiesbaden, **2007**.
- [186] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **96**, (11), **1984**, 823–840.
- [187] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught (Eds.) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2009**.
- [188] G. Hagmann, *Grundlagen der Elektrotechnik*, AULA-Verl., Wiebelsheim, **2008**.
- [189] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications*, John Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [190] E. Warburg, *Ann. Phys. Chem.*, **303**, (3), **1899**, 493–499.
- [191] M. E. Orazem, B. Tribollet (Eds.) *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2008**.
- [192] D. V. Novikov, E. Evschik, V. I. Berestenko, T. V. Yaroslavl'tseva, A. V. Levchenko, M. V. Kuznetsov, N. G. Bukun, O. V. Bushkova, Y. A. Dobrovolsky, *Electrochimica Acta*, **208**, **2016**, 109–119.
- [193] G. Fafilek, *Solid State Ionics*, **176**, (25-28), **2005**, 2023–2029.
- [194] V. Lvovich, M. Smiechowski, *ECS Transactions*, **25**, (32), **2010**, 1–25.
- [195] E. Radvanyi, K. van Havenbergh, W. Porcher, S. Jouanneau, J.-S. Bridel, S. Put, S. Franger, *Electrochimica Acta*, **137**, **2014**, 751–757.
- [196] J. Illig, M. Ender, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Power Sources*, **282**, **2015**, 335–347.
- [197] R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, (2), **1941**, 385–394.

- [198] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, (8), **2002**, 875–882.
- [199] A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, A. G. Yagola, *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1995**.
- [200] J. P. Schmidt, *Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe, **2013**.
- [201] T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, F. Ciucci, *Electrochimica Acta*, **184**, **2015**, 483–499.
- [202] D. Xu, X. Chu, Y.-B. He, Z. Ding, B. Li, W. Han, H. Du, F. Kang, *Electrochimica Acta*, **152**, **2015**, 398–407.
- [203] P. Novák, J. Ufheil, H. Buqa, F. Krumeich, M. E. Spahr, D. Goers, H. Wilhelm, J. Dentzer, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, *Journal of Power Sources*, **174**, (2), **2007**, 1082–1085.
- [204] N. Ohta, T. Sogabe, K. Kuroda, *Carbon*, **39**, (9), **2001**, 1434–1436.
- [205] N.-S. Choi, K. H. Yew, W.-U. Choi, S.-S. Kim, *Journal of Power Sources*, **177**, (2), **2008**, 590–594.
- [206] J. Li, R. B. Lewis, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, (2), **2007**, A17.
- [207] E. Radvanyi, W. Porcher, E. de Vito, A. Montani, S. Franger, Jouanneau Si Larbi, Séverine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, (32), **2014**, 17142.
- [208] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12**, (1), **1949**, 163–184.
- [209] R. N. Pereira, D. J. Rowe, R. J. Anthony, U. Kortshagen, *Phys. Rev. B*, **83**, (15), **2011**.
- [210] H. Xu, D. Zhang, J. Hu, C. Tian, Y. R. Shen, *J. Phys. Chem. A*, **119**, (19), **2015**, 4573–4580.
- [211] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochimica Acta*, **45**, (1-2), **1999**, 67–86.
- [212] S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir*, **17**, (26), **2001**, 8281–8286.
- [213] B. Fuchsbichler, C. Stangl, H. Kren, F. Uhlig, S. Koller, *Journal of Power Sources*, **196**, (5), **2011**, 2889–2892.
- [214] A. Bordes, K. Eom, T. F. Fuller, *Journal of Power Sources*, **257**, **2014**, 163–169.

-
- [215] L. Benitez, D. Cristancho, J. M. Seminario, Martinez de la Hoz, J.M., P. B. Balbuena, *Electrochimica Acta*, **140**, **2014**, 250–257.
- [216] Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, **21**, (17), **2011**, 6201.
- [217] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, *Journal of Power Sources*, **174**, (2), **2007**, 970–975.
- [218] G. Zampardi, F. La Mantia, W. Schuhmann, *RSC Adv*, **5**, (39), **2015**, 31166–31171.
- [219] K.-X. Wang, X.-H. Li, J.-S. Chen, *Adv. Mater.*, **27**, (3), **2015**, 527–545.
- [220] M. Nishizawa, H. Koshika, I. Uchida, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1), **1999**, 192–196.
- [221] R. Chandrasekaran, T. F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, (8), **2011**, A859.
- [222] R. Pollard, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, (3), **1981**, 491.
- [223] F. Maroni, R. Raccichini, A. Birrozzi, G. Carbonari, R. Tossici, F. Croce, R. Marassi, F. Nobili, *Journal of Power Sources*, **269**, **2014**, 873–882.
- [224] L. Chen, X. Xie, B. Wang, K. Wang, J. Xie, *Materials Science and Engineering: B*, **131**, (1-3), **2006**, 186–190.
- [225] J. Chang, X. Huang, G. Zhou, S. Cui, P. B. Hallac, J. Jiang, P. T. Hurley, J. Chen, *Adv. Mater.*, **26**, (5), **2014**, 758–764.
- [226] E. Pollak, G. Salitra, V. Baranchugov, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C*, **111**, (30), **2007**, 11437–11444.
- [227] A. J. Smith, J. C. Burns, S. Trussler, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, (2), **2010**, A196.
- [228] T. Marks, S. Trussler, A. J. Smith, D. Xiong, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, (1), **2011**, A51.
- [229] C. Sun, Y. Deng, L. Wan, X. Qin, G. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, (14), **2014**, 11277–11285.
- [230] Y. Wen, Y. Zhu, A. Langrock, A. Manivannan, S. H. Ehrman, C. Wang, *Small*, **9**, (16), **2013**, 2810–2816.
- [231] J. Maier, K. Kern, N. A. Kaskhedikar, *Adv. Mater.*, **21**, (25-26), **2009**, 2664–2680.
- [232] R. Epur, M. Ramanathan, M. K. Datta, D. H. Hong, P. H. Jampani, B. Gattu, P. N. Kumta, *Nanoscale*, **7**, (8), **2015**, 3504–3510.

- [233] F. Nobili, I. Meschini, M. Mancini, R. Tossici, R. Marassi, F. Croce, *Electrochimica Acta*, **107**, **2013**, 85–92.
- [234] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, (1), **2010**, A26.
- [235] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan, *Electrochimica Acta*, **56**, (11), **2011**, 3981–3987.
- [236] J. Y. Song, H. H. Lee, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *Journal of Power Sources*, **111**, (2), **2002**, 255–267.
- [237] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, (10), **2008**, A170.
- [238] P. Zuo, G. Yin, Y. Ma, *Electrochimica Acta*, **52**, (15), **2007**, 4878–4883.
- [239] M. Gu, Y. Li, X. Li, S. Hu, X. Zhang, W. Xu, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J.-G. Zhang, J. Liu et al., *ACS Nano*, **6**, (9), **2012**, 8439–8447.
- [240] K. Eberman, P. Gomadam, G. Jain, E. Scott, *ECS Transactions*, **25**, (35), **2010**, 47–58.
- [241] B. Son, M.-H. Ryou, J. Choi, S.-H. Kim, J. M. Ko, Y. M. Lee, *Journal of Power Sources*, **243**, **2013**, 641–647.
- [242] M. D. Wilka, *Dissertation*, Universität Ulm, Ulm, **2013**.
- [243] C. S. Kim, K. M. Jeong, K. Kim, C.-W. Yi, *Electrochimica Acta*, **155**, **2015**, 431–436.
- [244] C. Dippel, R. Schmitz, R. Muller, T. Bottcher, M. Kunze, A. Lex-Balducci, G.-V. Roschenthaler, S. Passerini, M. Winter, *Journal of the Electrochemical Society*, **159**, (10), **2012**, A1587.
- [245] J. Xu, R. D. Deshpande, J. Pan, Y.-T. Cheng, V. S. Battaglia, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, (10), **2015**, A2026.
- [246] N. Omar, M. A. Monem, Y. Firouz, J. Salminen, J. Smekens, O. Hegazy, H. Gaulous, G. Mulder, Van den Bossche, Peter, T. Coosemans et al., *Applied Energy*, **113**, **2014**, 1575–1585.
- [247] M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, (4), **2011**, A417.

8. Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
AG	Arbeitsgruppe
CB	Carbon Black (Ruß, Leitfähigkeitsadditiv)
CC	Constant Current (Konstant-Strom-Schritt)
CG	Conductive Graphite (Graphit, Leitfähigkeitsadditiv)
CNT	Multi-Walled Carbon Nanotubes (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren)
CPE	Constant Phase Element (Konstantes Phasenelement)
CV	Constant Voltage (Konstant-Spannung-Schritt)
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
DoD	Depth of Discharge (Entladungstiefe)
DRT	Distribution Function of Relaxation Times (Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten)
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FEC	Fluoroethylencarbonat
GE	Gegenelektrode
GO	Graphenoxid
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchst besetztes Molekülorbital)
LFP	Lithiumeisenphosphat, LiFePO_4
Li^+	Lithium-Ionen
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LTO	Lithiumtitanat, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigstes nicht besetzte Molekülorbital)
m-%	Massenanteil
Na-CMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
NCA	Lithium-Nickel-Cobalt-Aluminiumoxid, $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobaltoxid, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
N/P	Kapazitätsverhältnis der negativen (Anode) zur positiven (Kathode) Elektrode
PAA	Polyacrylsäure
PEEK	Polyetheretherketon
PEO	Polyethylenoxid
PI	Polyimid
PP	Polypropylen
ppm	Parts per million (Teile von einer Million)
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Pyro-Si/C_A,B,C	Im Labormaßstab synthetisiertes, Silicium-basiertes Aktivmaterial (Variation A, B oder C)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
rGO	Reduziertes Graphenoxid
SEI	Solid Electrolyte Interphase (Passivierungsschicht auf der Oberfläche von elektrochemisch aktiven Materialien)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (Standardwasserstoffelektrode)
Si/C-Komposit	Silicium-Kohlenstoff-Kompositmaterial

Si-CNT-rGO	Im Labormaßstab synthetisiertes, Silicium-basiertes Aktivmaterial
Si-rGO	Im Labormaßstab synthetisiertes, Silicium-basiertes Aktivmaterial
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
VC	Vynlencarbonat
XG-Si/C	kommerzielles, Silicium-basiertes Aktivmaterial
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellentechnik GmbH

9. Symbole

A_E	Elektrodenfläche
A_O	Elektrodenerfüllte Fläche über der Mittellinie
A_U	Elektrodenfreie Fläche unter der Mittellinie
a_{Li^+}	Aktivität einer lithiumhaltigen Komponente in einer Mischphase
$a_{Li^+_{AO}}$	Aktivität der Lithium-Ionen an der Elektrodenoberfläche
$a_{Li^+_L}$	Aktivität der Lithium-Ionen in der Elektrolytlösung
C	Adsorptionskonstante
C	Kapazität
C_A	Kapazität der Anode
$C_{DC,i}$	spezifische Kapazität bezogen auf den Entladeprozess des Zyklus i
C_{irr}	Irreversible Kapazität
C_K	Kapazität der Kathode
C_{rev}	Reversible Kapazität
C_S	Kapazität eines bestimmten Systems
C_{theo}	Theoretische Kapazität
C_{total}	Spezifische Zellkapazität
c_{Li^+}	Konzentration von Lithium-Ionen in einer Mischphase
E	Potential
E_0	Zellpotential im elektrochemischen Gleichgewicht
E_A	Anodenpotential gegenüber metallischem Lithium
$E_{DC,i}$	Mittleres Entladepotential des Zyklus i
E_F	Fermi-Energie

E_g	Energetische Bandlücke eines Elektrolyten
E_K	Kathodenpotential gegenüber metallischem Lithium
E_{KI}	Klemmspannung
F	Faraday-Konstante
F_{\max}	Maximale Kraft
f	Frequenz
f_{Li^+}	Aktivitätskoeffizient
f_{N_2}	Platzbedarf eines adsorbierten Stickstoffmoleküls
G	Partielle molare freie Enthalpie
I	Elektrischer Strom
i	Zyklenzahl
j_0	Austauschstromdichte
j_D	Gesamtstromdichte
l	Zuglänge
l_m	Messstrecke
M	Molare Masse
m	Masse
N_A	Avogadro-Konstante
n	Stoffmenge
n	Anzahl von Elektronen
n_m	Monoschichtkapazität
P_{Li}	Leistung einer LIB oder einer LIB-Elektrode
p	Druck

9. Symbole

p^0	Sättigungsdampfdruck
p_r	Relatives Druckverhältnis
Q	Ladungsmenge
Q_{CT}	Doppelschichtkapazität in Form eines CPE in Verbindung mit dem Ladungsaustauschwiderstand
Q_K	Doppelschichtkapazität in Form eines CPE in Verbindung mit dem Kontaktwiderstand
Q_{SEI}	Doppelschichtkapazität in Form eines CPE in Verbindung mit dem Transportwiderstand durch die SEI
R	Universelle Gaskonstante
R	Widerstand
R_0	Ohmscher Anteil der Impedanz
R_Ω	Ohmscher Widerstand
R_a	Arithmetischer Mittenrauwert
R_{CT}	Ladungsaustauschwiderstand
R_K	Kontaktwiderstand
R_{pol}	Polarisationswiderstand der Impedanz
R_{SEI}	Transportwiderstand durch die SEI
R_t	Maximale Rautiefe
S	Spezifische Oberfläche
s	Stufenindex
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
W	Warburg-Element

w	Massenanteil einer Komponente
$w_{\text{DC},i}$	Spezifische Energiedichte bezogen auf den Entladeprozess des Zyklus i
w_{Li}	Spezifische Energiedichte einer LIB oder einer LIB-Elektrode
x	Lithiierungsgrad
Z'	Realteil der Impedanz im Nyquist-Diagramm
$-Z''$	Imaginärteil der Impedanz im Nyquist-Diagramm
$Z(\omega)$	Impedanz als Funktion der Kreisfrequenz
$Z_{\text{C}}(\omega)$	Impedanz eines Kondensators
$Z_{\text{CPE}}(\omega)$	Impedanz eines CPE
$Z_{\text{R}}(\omega)$	Impedanz, die einen ohmschen Widerstand darstellt
$Z_{\text{W}}(\omega)$	Impedanz eines Warburg-Elements
z_{Li^+}	Anzahl von Lithium-Ionen
$z_{\text{o,max}}$	Maximale Abweichung des Oberflächenprofils oberhalb der Mittellinie
$z_{\text{u,max}}$	Maximale Abweichung des Oberflächenprofils unterhalb der Mittellinie
α	Durchtrittsfaktor
α	Korrektorexponent
α	Winkel
$\gamma(\tau)$	Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten
$\Delta_{\text{R}}G$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_{\text{R}}S$	Reaktionsentropie
$\Delta\varphi_0$	Gleichgewichts-Galvanispannung
ε	Permittivität
η	Dynamische Viskosität

9. Symbole

η	Überspannung
η_{C}	Konzentrationsüberspannung
η_{D}	Durchtrittsüberspannung
η_{ohm}	Ohmsche Überspannung
$\mu_{\text{Li}^+}^0$	Ideales chemisches Potential von metallischem Lithium unter Standardbedingungen
μ_{Li^+}	Chemisches Potential einer lithiumhaltigen Komponente
$\mu_{\text{Li}^+}^*$	Elektrochemisches Potential einer lithiumhaltigen Komponente
v	Vorschubgeschwindigkeit
σ	Elektrische Leitfähigkeit
σ_{Ad}	Haftfestigkeit
σ_{W}	Warburg-Koeffizient
τ	Zeitkonstante, Relaxationszeit, Relaxationsfrequenz
φ	Phasendifferenz
φ	Elektrisches Potential
φ_{E}	Elektrisches Potential der Elektrode
φ_{L}	Elektrisches Potential des Elektrolyten
ω	Kreisfrequenz

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Ragone-Diagramm zur Darstellung der Abhängigkeit der Energie- von der Leistungsdichte unterschiedlicher Energiespeicher und Energiewandler bei verschiedenen Entladezeiten. Grafik modifiziert von ^[6]	2
Abbildung 2.1:	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer LIB am Beispiel des Entladeprozesses; Grafik modifiziert von ^[17, 18]	5
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung der Ladungsverschiebung an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und der damit verbundenen Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht.	8
Abbildung 2.3:	Schematische Darstellung des segmentierten Potentialverlaufs in einer LIB.	9
Abbildung 2.4:	Abhängigkeit des Zellpotentials bei Stromfluss in einer galvanischen Zelle und der dabei auftretenden Überspannungsverluste. Grafik modifiziert von ^[23]	11
Abbildung 2.5:	Schematischer Aufbau kommerziell verfügbarer LIB; (a) zylindrische Zelle, (b) prismatische Zelle, (c) Knopfzelle, (d) Pouch-Zelle. Grafik modifiziert von ^[27]	14
Abbildung 2.6:	Schematische Darstellung der Kristallstruktur in Abhängigkeit der Art der Li^+ -Diffusion im Kristallgitter bei (a) LiCoO_2 (Kristallstruktur: $\alpha\text{-NaFeO}_2$), (b) LiMn_2O_4 (Kristallstruktur: Spinell) und (c) LiFePO_4 (Kristallstruktur: Olivin). Grafik modifiziert von ^[29]	16
Abbildung 2.7:	Darstellung der hexagonalen Schichtstruktur von Graphit. ^[52]	20
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung der (idealen) stufenartigen Formierung während der galvanostatischen elektrochemischen Interkalation von Li^+ in Graphit. Grafik modifiziert von ^[55]	22
Abbildung 2.9:	Lade- und Entladekurve des ersten Zyklus einer in dieser Arbeit vermessenen Graphitelektrode bei galvanostatischer Zyklisierung mit einer C-Rate von C/20.....	23
Abbildung 2.10:	Potential-Energie-Diagramm einer schematischen LIB im elektrochemischen Gleichgewicht; Grafik modifiziert von ^[59]	24
Abbildung 2.11:	Schematischer Aufbau einer SEI auf einer Anodenoberfläche (z.B. Lithium-Metall, Lithium-Metalllegierungen oder Graphit). Grafik modifiziert von ^[67]	26

Abbildung 2.12:	Schematischer Querschnitt der Elektrodenstruktur einer LIB-Elektrode zur Darstellung des elektrischen und ionischen Leitfähigkeitsnetzwerkes.	27
Abbildung 2.13:	Molekülstrukturen des Binderpolymers PVDF und des Prozesslösungsmittels NMP.....	29
Abbildung 2.14:	Abhängigkeit der spezifischen Zellkapazität C_{total} einer LIB von der spezifischen Anodenkapazität C_A bei Einsatz einer Kathode mit einer spezifischen Kapazität von $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	30
Abbildung 2.15:	(a) Lade- und Entladekurven der initialen Lithiierung/Delithiierung von Silicium bei galvanostatischer Zyklisierung mit einer C-Rate von C/20 bei Raumtemperatur und (b) schematische Darstellung der dabei auftretenden Phasen (Grafik modifiziert von ^[98]). Die Variablen y bzw. z kennzeichnen hier eine bestimmte feststehende Zusammensetzung der Phase $a\text{-Li}_x\text{Si}$	32
Abbildung 2.16:	Molekülstrukturen der Binderpolymere PI, PAA, Na-CMC und Na-Alginat.....	37
Abbildung 2.17:	Aufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops (REM) von (a) Silicium-Nanopartikeln ^[136] , (b) Silicium-Nanodrähten ^[139] , (c) Silicium-Nanosäulen ^[140] , (d) Silicium-Nanoröhren ^[141] , (e) Silicium-Nanosphären ^[142] und (f) eines Siliciumdünnsfilms ^[145] . Grafiken der Quellen entsprechend modifiziert	39
Abbildung 2.18:	Molekülstrukturen der Elektrolytadditive VC und FEC.	41
Abbildung 4.1:	Aufnahmen eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) von (a) Silicium V1p, (b) Si/C-Komposit Pyro-Si/C, (c) Si-CNT-Hybride und (d) Si/C-Komposit Si-CNT-rGO aufgenommen von der AG Schulz, Universität Duisburg-Essen.....	50
Abbildung 4.2:	Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation.....	50
Abbildung 4.3:	Schematische Darstellung der Swagelok®-T-Zelle: (a) Außenansicht, (b) Querschnitt und (c) vergrößerte Darstellung der Elektroden-Separator-Einheit.	54
Abbildung 4.4:	Schematische Darstellung der Koaxial-Zelle: (a) Außenansicht, (b) Querschnitt und (c) vergrößerte Darstellung der Elektroden-Separator-Einheit.	55
Abbildung 4.5:	Darstellung der Massenänderung bei der thermischen Oxidation von Ruß bzw. Silicium in Abhängigkeit von der Temperatur.	58

Abbildung 4.6:	Schematische Darstellung der prinzipiellen Funktionsweise eines Konfokalmikroskops. ^[184] 62
Abbildung 4.7:	Veranschaulichung des arithmetischen Mittenrauwertes R_a und der maximalen Rautiefe R_t ; Grafik modifiziert von ^[185] 63
Abbildung 4.8:	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Elektrodenbeschichtungen. 64
Abbildung 4.9:	Spannungs- bzw. Stromverlauf des sinusförmigen Anregungs- bzw. Antwortsignals bei potentiostatischer Anregung eines elektrochemischen Systems. 68
Abbildung 4.10:	Impedanzspektrum in der Nyquist-Darstellung mit dazugehörigem Ersatzschaltbild. 71
Abbildung 4.11:	(a) Impedanzspektren einer Siliciumelektrode in Abhängigkeit des eingestellten Potentials (vs. Li/Li^+) nach der Formierung der Elektrode und (b) Abhängigkeit des Stroms von der Zeit während der Einstellung des jeweiligen Potentials vor der Aufnahme des Impedanzspektrums.... 72
Abbildung 4.12:	Schematische Darstellung eines Impedanzspektrums im Nyquist-Diagramm sowie die dazugehörige Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Frequenz sowie das daraus abgeleitete, für die elektrochemischen Prozesse dieses Systems repräsentative Ersatzschaltbild..... 75
Abbildung 4.13:	Exemplarisches Impedanzspektrum einer in dieser Arbeit diskutierten Siliciumelektrode (vgl. Kapitel 5.1.5.2, Abbildung 5.18a und b, Si-CNT-rGO): (a) und (b) gleiche Skalierung des Spektrums wie in Abbildung 5.18 diskutiert und (c) und (d) zusätzliche Variation der Achsenskalierung zur Darstellung der Interpretation und Auswertung signifikanter Daten dieses Spektrums. 76
Abbildung 5.1:	(a-c) REM-Aufnahmen (B. Neliuss, AG Wiggers, Universität Duisburg-Essen) und (d-f) konfokalmikroskopische Aufnahmen der Oberflächentopographie in zwei- und dreidimensionaler Darstellung der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden mit 2,5 % (a, d), 5,0 % (b, e) und 10,0 % (c, f) Rußanteil. 79
Abbildung 5.2:	Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Rußanteils bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 1. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 81

Abbildung 5.3:	REM-Aufnahmen (B. Nelius, AG Wiggers, Universität Duisburg-Essen) der Oberflächentopographie der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von (a) 20 % / 80 %, (b) 30 % / 70 %, (c) 40 % / 60 % und (d) 50 % / 50 %.....	84
Abbildung 5.4:	Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Silicium-Graphit-Verhältnisses bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 1. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.....	85
Abbildung 5.5:	REM-Aufnahmen (B. Nelius, AG Wiggers, Universität Duisburg-Essen) der Oberflächentopographie der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden mit (a) PVDF, (b) PI, (c) PAA, (d) Na-CMC und (e) Na-Alginat als Binder.....	87
Abbildung 5.6:	(a) Spezifische Entladekapazität und (b) Polarisation der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 2. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.....	90
Abbildung 5.7:	Zyklovoltammogramme des ersten Zyklus der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten: ohne Additiv = Standardelektrolyt LP30, Zugabe von 5 m-% VC und Zugabe von 5 m-% FEC zum Standardelektrolyten. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.....	93
Abbildung 5.8:	Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 1 in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten: ohne Additiv = Standardelektrolyt LP30, Zugabe von 5 m-% VC und Zugabe von 5 m-% bzw. 10 m-% FEC zum Standardelektrolyten. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.....	95
Abbildung 5.9:	(a) Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 3 unter Variation des unteren Abschaltpotentials und (b) aus dieser Messung ermittelte spezifische Kapazität nach der Formierung bei entsprechendem unteren Abschaltpotential x . Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.....	97

Abbildung 5.10:	Spezifische Entladekapazität der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 4 unter Variation des oberen Abschaltpotentials γ . Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 99
Abbildung 5.11:	(a) Spezifische Entladekapazität und (b) Polarisation der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektrode mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 30 % / 70 % bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 5 bzw. 6 unter Variation der C-Rate. Die spezifische Kapazität bzw. der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 102
Abbildung 5.12:	Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit Pyro-Si/C_A. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 104
Abbildung 5.13:	Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit Pyro-Si/C_A bei der galvanostatischen Zyklisierung nach (a) Prüfplan 7 und (b) Prüfplan 8. Die spezifische Kapazität bzw. der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 107
Abbildung 5.14:	Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit Si-rGO. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 110
Abbildung 5.15:	Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 111
Abbildung 5.16:	(a) Normierte Entladekapazität und (b) Polarisation der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 8 sowie die zu diesen Elektroden dazugehörigen Lade- und Entladekurven in Abhängigkeit der C-Rate (nach der Formierung) mit Si/C-Komposit (c) Si-rGO und (d) Si-CNT-rGO. Der (hier gemittelte) spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 113

Abbildung 5.17:	DRT-Analyse der Impedanzspektren der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7: (a) nach der Formierung und (b) nach weiteren 100 Zyklen. (c) Das für die Simulation und Interpretation der Impedanzspektren abgeleitete Ersatzschaltbild in Übereinstimmung mit Guo et al. ^[234] 115
Abbildung 5.18:	Impedanzspektren der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 mit unterschiedlicher Achsenskalierung: (a) und (b) nach der Formierung und (c) und (d) nach weiteren 100 Zyklen. 116
Abbildung 5.19:	Zyklovoltammogramme der ersten drei Zyklen der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C. Der spezifische Strom bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 121
Abbildung 5.20:	Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel $0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt. 122
Abbildung 5.21:	(a) DRT-Analyse der Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C nach der Formierung in Abhängigkeit des eingestellten Potentials. (b) Das für die Simulation und Interpretation der Impedanzspektren abgeleitete Ersatzschaltbild in Anlehnung an Guo et al. ^[234] 123
Abbildung 5.22:	Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C nach der Formierung in Abhängigkeit des eingestellten Potentials mit unterschiedlichen Achsenskalierungen. 125
Abbildung 5.23:	DRT-Analyse der Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C, die bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 aufgenommen werden; (a) und (b) unterschiedliche Achsenskalierungen der DRT, (c) das für die Simulation und Interpretation der Impedanzspektren abgeleitete Ersatzschaltbild in Anlehnung an Guo et al. ^[234] 127
Abbildung 5.24:	Impedanzspektren der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektrode mit Si/C-Komposit XG-Si/C bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 mit unterschiedlichen Achsenskalierungen in Abhängigkeit der Zyklenzahl im (a) hochfrequenten und (b) mittelfrequenten Bereich. ... 128

Abbildung 5.25:	Haftfestigkeit der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C in Abhängigkeit der Degradationsverlaufs vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.	130
Abbildung 5.26:	REM- und konfokalmikroskopische Aufnahmen der Oberflächentopographie in zwei- und dreidimensionaler Darstellung der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C in Abhängigkeit der Degradationsverlaufs vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.	132
Abbildung 5.27:	Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.27 hergestellten Anoden bei der galvanostatischen Zyklisierung in Anlehnung an Prüfplan 7 (a) mit Graphit, Potentialbereich 0,02 – 1,5 V vs. Li/Li ⁺ und (b) mit einer Mischung aus Si/C-Komposit XG-Si/C und Graphit, Potentialbereich 0,01 – 1,2 V vs. Li/Li ⁺ bei einer C-Rate von C/2 während des Ladens und Entladens. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der jeweiligen Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel 1,3 mg·cm ⁻² bzw. 0,9 mg·cm ⁻² beträgt.	138
Abbildung 5.28:	Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathode mit LFP bei der galvanostatischen Zyklisierung in Anlehnung an Prüfplan 7 in einem Potentialbereich zwischen 2,6 und 3,8 V vs. Li/Li ⁺ bei einer C-Rate von 1C während des Ladens und 2C während des Entladens. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch im Mittel 2,8 mg·cm ⁻² beträgt.	138
Abbildung 5.29:	Schematische und ideale Darstellung der Vollzellensysteme Graphit-LFP und Si/C-LFP.	139
Abbildung 5.30:	Exemplarische Darstellung des Potentialverlaufs von Vollzellen bzw. von deren Anode und Kathode bei einem definierten Zellpotentialbereich von 3,0 – 4,2 V in Abhängigkeit der Zellbilanzierung von Graphit-NMC-Vollzellen mit überdimensionierter Anode: (a) Ausgewogenes N/P-Verhältnis, (b) geringfügig überdimensionierte Anode, (c) stark überdimensionierte Anode. Grafik modifiziert von ^[242]	141
Abbildung 5.31:	Normierte Entladekapazität von Si/C-LFP-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 9.	142
Abbildung 5.32:	Darstellung des Potentialverlaufs von Si/C-LFP-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses während der Formierung nach Prüfplan 9.	144

Abbildung 5.33:	Spezifische Entladekapazität einer Si/C-LFP-Vollzelle mit der nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathode und Siliciumanode mit einem N/P-Verhältnis von 0,8 in Abhängigkeit des unteren anodenseitigen Abschaltpotentials während des jeweiligen Ladeprozesses bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 9 in einer Dreielektrodenanordnung mit Swagelok®-T-Zelle. Die spezifische Entladekapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Kathode, die flächenspezifisch im Mittel $6,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.	146
Abbildung 5.34:	Entladekapazität einer Graphit-LFP bzw. Si/C-LFP-Vollzelle mit den entsprechend nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathoden und Anoden bei der limitierten galvanostatischen Zyklisierung (60 % DoD) in Anlehnung an Prüfplan 9.	148
Abbildung 5.35:	Spezifische Energiedichte bezogen auf den Entladeprozess einer Graphit-LFP bzw. Si/C-LFP-Vollzelle mit den entsprechend nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathoden und Anoden bei der limitierten galvanostatischen Zyklisierung (60 % DoD) in Anlehnung an Prüfplan 9.	150
Abbildung 5.36:	Spezifische Entladekapazität und Coulomb-Effizienz der nach Tabelle 5.27 hergestellten Siliciumanode bei der galvanostatischen Zyklisierung in einer Knopfzelle in Anlehnung an Prüfplan 7 mit einer C-Rate von C/5 während der Zyklisierung. Die spezifische Kapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Elektrode, die flächenspezifisch $1,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.	151
Abbildung 5.37:	Spezifische Entladekapazität und Energiedichte einer Graphit-LFP bzw. Si/C-LFP-Vollzelle mit vorkonditionierter Siliciumanode mit einem N/P-Verhältnis von 1,8 mit den entsprechend nach Tabelle 5.27 hergestellten Kathoden und Anoden bei der galvanostatischen Zyklisierung (100 % DoD) nach Prüfplan 9. Die spezifische Entladekapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Kathode, die flächenspezifisch im Mittel $6,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ beträgt.	152

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Physikalische Eigenschaften einiger Lösungsmittel für Elektrolyte in kommerziellen LIB. ^[44]	18
Tabelle 4.1:	Lösungsmittel für die hergestellten Elektrodendispersionen (σ = elektrische Leitfähigkeit).	46
Tabelle 4.2:	Bindermaterialien für die hergestellten Elektroden (m-% = Massenanteil, M = molare Masse).	47
Tabelle 4.3:	Leitfähigkeitsadditive für die hergestellten Elektroden.	47
Tabelle 4.4:	Aktivmaterialien für die hergestellten Elektroden.	48
Tabelle 4.5:	Chemikalien für die Präparation elektrochemischer Zellen (m-% = Massenanteil, $M = \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).....	52
Tabelle 4.6:	Zusammenfassung der Si- und C-Massenanteile sowie der damit berechneten theoretischen Kapazitäten der verwendeten Si/C-Komposite.	60
Tabelle 4.7:	Beispiel eines Prüfplans für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit einer Siliciumanode in einer Dreielektrodenanordnung.....	67
Tabelle 5.1:	Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Variation des Rußanteils (% = Massenanteil).	78
Tabelle 5.2:	Bewertung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit des Rußanteils der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden.....	79
Tabelle 5.3:	Bewertung der Haftfestigkeit in Abhängigkeit des Rußanteils der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden.	80
Tabelle 5.4:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.....	81
Tabelle 5.5:	Polarisation und Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus nach Prüfplan 1 der nach Tabelle 5.1 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Rußanteils.....	82
Tabelle 5.6:	Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Variation des Siliciumanteils (% = Massenanteil).....	83

Tabelle 5.7:	Zusammenfassung der reversiblen Kapazität des ersten Zyklus und des Kapazitätsverlustes nach 100 Zyklen der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden unter Variation des Silicium-Graphit-Verhältnisses.....	85
Tabelle 5.8:	Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung unterschiedlicher Binder-polymere (% = Massenanteil).....	86
Tabelle 5.9:	Bewertung der Haftfestigkeit der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers.....	88
Tabelle 5.10:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.....	89
Tabelle 5.11:	Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus nach Prüfplan 2 der nach Tabelle 5.8 hergestellten Elektroden in Abhängigkeit des Binderpolymers.	90
Tabelle 5.12:	SiO ₂ -Anteile nach der Prozessierung von Silicium mit einem SiO ₂ -Anteil von $8,7 \pm 0,6$ % im Ausgangszustand mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (% = Massenanteil).	92
Tabelle 5.13:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit unter der Variation des unteren Abschaltpotentials x in einem Bereich zwischen 0,005 bis 0,1 V vs. Li/Li ⁺ der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % in einer Dreielektrodenanordnung.	96
Tabelle 5.14:	Mittleres Entladepotential und korrespondierende Energiedichte in Abhängigkeit des unteren Abschaltpotentials nach der Formierung bei einer C-Rate von C/2. Die Berechnung der Energiedichte wird nach Formel 2.22 durchgeführt. Die Kapazitätswerte sind dazu der Abbildung 5.9b entnommen.	98
Tabelle 5.15:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit unter der Variation des oberen Abschaltpotentials y in einem Bereich zwischen 0,9 bis 1,5 V vs. Li/Li ⁺ der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 20 % / 80 % in einer Dreielektrodenanordnung.	99
Tabelle 5.16:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Hochstromfähigkeit der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 30 % / 70 % in einer Dreielektrodenanordnung (Experiment 1).....	101

Tabelle 5.17:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Hochstromfähigkeit der nach Tabelle 5.6 hergestellten Elektroden mit einem Silicium-Graphit-Verhältnis von 30 % / 70 % in einer Dreielektrodenanordnung (Experiment 2).	102
Tabelle 5.18:	Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Si/C-Komposite Pyro-Si/C_A, B und C (% = Massenanteil).	104
Tabelle 5.19:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.	106
Tabelle 5.20:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Hochstromfähigkeit der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektroden in einer Dreielektrodenanordnung.	107
Tabelle 5.21:	Zusammenfassung der resultierenden Effizienz der nach Tabelle 5.18 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Pyro-Si/C_A, B und C in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.	108
Tabelle 5.22:	Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Untersuchung der Si/C-Komposite Si-rGO und Si-CNT-rGO (% = Massenanteil).	109
Tabelle 5.23:	Zusammenfassung der mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Werte der Elektrodenwiderstände sowie deren Abweichung von den Messdaten bedingt durch die Simulation, und zu den jeweiligen RQ-Elementen zugehörige charakteristische Frequenzen in Abhängigkeit der Zyklenzahl der nach Tabelle 5.22 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit Si-rGO und Si-CNT-rGO während der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.	119
Tabelle 5.24:	Zusammensetzung der hergestellten Elektrode zur Untersuchung des Si/C-Komposits XG-Si/C (% = Massenanteil).	121
Tabelle 5.25:	Zusammenfassung der mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Werte der Elektrodenwiderstände sowie deren Abweichung von den Messdaten bedingt durch die Simulation, und zu den jeweiligen RQ-Elementen zugehörige charakteristische Frequenzen in Abhängigkeit der Zyklenzahl der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C bei der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7.	129
Tabelle 5.26:	Bewertung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Degradationsverlaufs vor und nach der galvanostatischen Zyklisierung nach Prüfplan 7 der nach Tabelle 5.24 hergestellten Elektroden mit Si/C-Komposit XG-Si/C.	133

Tabelle 5.27:	Zusammensetzung der hergestellten Elektroden zur Verwendung in Vollzellen (% = Massenanteil) 137
Tabelle 5.28:	Zusammenfassung der reversiblen Kapazität und der Coulomb-Effizienz des ersten Zyklus der nach Tabelle 5.27 hergestellten Elektroden zur Verwendung in Vollzellen. 140
Tabelle 5.29:	Prüfplan für die galvanostatische Zyklisierung zur Untersuchung der Zyklenbeständigkeit von Vollzellen in einer Zweielektrodenanordnung. 142
Tabelle 5.30:	Zusammenfassung einiger Daten der Ergebnisse der galvanostatischen Zyklisierung von Si/C-LPF-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden nach Prüfplan 9 in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses. Die spezifische Entladekapazität bezieht sich auf die Aktivmaterialmasse in der Kathode, die flächenspezifisch im Mittel $6,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ beträgt. 143
Tabelle 5.31:	Zusammenfassung des mittleren Lade- und Entladepotentials von Si/C-LFP-Vollzellen mit den nach Tabelle 5.27 hergestellten LFP-Kathoden und Siliciumanoden in Abhängigkeit des N/P-Verhältnisses während der Formierung nach Prüfplan 9. 145
Tabelle 5.32:	Zusammenfassung einiger Daten der entwickelten Vollzellensysteme Si/C-LFP bzw. Graphit-LFP und deren Ergebnisse bezüglich der limitierten galvanostatischen Zyklisierung (60 % DoD) in Anlehnung an Prüfplan 9. 149

12. Wissenschaftliche Beiträge

12.1 Publikationen

S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzl, „Silicon/Carbon Nano-Composite Based Anodes for Advanced Lithium-Ion Batteries“, *ECS Transactions*, 66, (9), **2015**, 29–36.

L. Xiao, Y. H. Sehlleier, S. Dobrowolny, H. Orthner, F. Mahlendorf, A. Heinzl, C. Schulz, H. Wiggers, „Si-CNT/rGO Nanoheterostructures as High-Performance Lithium-Ion-Battery Anodes“, *CHEMELECTROCHEM*, (2), **2015**, 1983.

Y. H. Sehlleier, S. Dobrowolny, I. Plümel, L. Xiao, F. Mahlendorf, A. Heinzl, C. Schulz, H. Wiggers, „High-yield and scalable synthesis of a Silicon/Aminosilane-functionalized Carbon NanoTubes/Carbon (Si/A-CNT/C) composite as a high-capacity anode for lithium-ion batteries“, *J. Appl Electrochem*, 46, (2), **2016**, 229.

S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzl, „Development of High Energy Lithium-Ion Batteries through the Anode Side Substitution of Graphite by Si/C Composite“, *ECS Transactions*, 75, (20), **2017**, 21–30.

12.2 Vorträge

S. Dobrowolny, S. Wennig, M. Kummer, H. Wiggers, F. Mahlendorf, A. Heinzl, „Silicon/Carbon nanocomposites as anode material for lithium ion batteries“, *Kraftwerk Batterie*, **2012**, Münster.

S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzl, „Silicon/Carbon Nano-Composite Based Anodes for Advanced Lithium-Ion Batteries“, *227th ECS Meeting*, **2015**, Chicago (IL).

12.3 Poster

I. Plümel, J. Kovacevic, A. Münzer, S. Dobrowolny, H. Orthner, F. Mahlendorf, C. Schulz, A. Heinzl, H. Wiggers, „Composite materials for battery applications“, *CENIDE Symposium*, **2013**, Duisburg.

S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzel, „High-capacity silicon-based anodes for Li-ion batteries: Challenges and solution approaches“, *Advanced Automotive Battery Conference*, **2014**, Atlanta (GA).

S. Dobrowolny, I. Plümel, H. Orthner, F. Mahlendorf, H. Wiggers, A. Heinzel, C. Schulz, „Gas phase synthesized Si/C-composites based electrodes for Li-ion batteries“, *Kraftwerk Batterie*, **2014**, Münster.

S. Dobrowolny, F. Mahlendorf, A. Heinzel, „Electrochemical investigation of silicon/carbon nanocomposite based electrodes for Li-ion batteries“, *Electrochemistry*, **2014**, Mainz.

L. Xiao, Y. H. Sehlleier, S. Dobrowolny, H. Orthner, C. Schulz, H. Wiggers, „Synthesis of silicon nanoparticles and silicon/carbon nanocomposites as high performance anodes for lithium-ion batteries“, *Lithium Battery Discussions*, **2015**, Arcachon

13. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus datenschutzrechtlichen Gründen nicht enthalten.